



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

**NANOSTRUKTUROVANÉ SENZORY PRO DETEKCI
ORGANICKÝCH LÁTEK**

NANOSTRUCTURED SENSORS FOR DETECTION OF ORGANIC COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Karolína Šťávová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radim Hrdý, Ph.D.

BRNO 2018

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Karolína Šťávovalá

ID: 174534

Ročník: 3

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Nanostrukturované senzory pro detekci organických látek

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Provedte literární rešerši v oblasti neninvazivních senzorů pro organické látky, které se vyskytují jako biomarkery. Provedte porovnání citlivosti senzorů k jednotlivým biomarkerům s dosud používanými analytickými metodami. 2) Nastudujte si způsob přípravy nanostrukturovaného senzoru pro detekci vybraného biomarkery či skupiny biomarkerů s citlivou vrstvou na bázi kovů, polovodičových oxidů kovů a vodivých polymerů. 3) Realizujte elektrochemickou přípravu senzorických vrstev v laboratoři a ověřte topografii povrchu a prvkové složení s využitím rastrovací elektronové mikroskopie s EDX detektorem s pomocí technika. V případě potřeby proveďte optimalizaci výrobních parametrů pro dosažení homogenního pokrytí citlivé vrstvy nanostrukturami. 4) Ověřte odezvu senzoru na základní modelové látky v laboratoři senzorů. Diskutujte dosažené výsledky a porovnejte je s již publikovanými daty dle provedené rešerše. Vysvětlete mechanismus interakce biomarkerů s materiálem citlivé vrstvy. 5) V závěru práce proveďte shrnutí výsledků z hlediska přípravy senzoru a vlastní detekce. V případě potřeby navrhněte optimalizaci senzoru.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] BARD A.J. a L.R. FAULKNER. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. Wiley 2001, ISBN-13: 978-0471043720.

[2] Yosypchuk, B.; Heyrovský, M.; Paleček, E.; Novotný, L. Use of Solid Amalgam Electrodes in Nucleic Acid Analysis 2002, 14, 1488-1493.

[3] Paleček, E.; Bartošík, M. Electrochemistry of Nucleic Acids, 2012, 112, 3427-3481.

[4] Jusková, P., Ostatná, V., Paleček, E., Fabrication and Characterization of Solid Mercury Amalgam Electrodes for Protein Analysis, Anal. Chem., 2010, 82 (7), pp 2690–2695.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 25.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Radim Hrdý, Ph.D.

Konzultant: doc. Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou citlivých vrstev složených z pole zlatých nanotyčinek a jejich modifikacemi. Nejdříve je vyrobena nanoporézní maska z vrstvy hliníku pomocí metody anodické oxidace. Následně je provedena elektrochemická depozice zlata a polypyrrolu a dále zlata a rtuti do této šablony. Citlivá vrstva je charakterizována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a dalších metod pro prvkovou analýzu. Senzor s touto citlivou vrstvou může být využit pro detekci různých organických látek.

Abstract

This bachelor's thesis is focused on the fabrication of sensitive layers composed of an array of gold nanorods and their modifications. Firstly, a nanoporous mask is made from a layer of aluminum using a method called anodic oxidation. Afterwards electrochemical deposition of gold and polypyrrole or gold and mercury is carried out into the mask. The sensitive layer is characterized by the scanning electron microscopy and other methods for elemental analysis. A sensor with this type of sensitive layer can be used for the detection of various organic compounds.

Klíčová slova

Nanotechnologie, nanotyčinky, senzor, anodizace, depozice, elektrochemie.

Keywords

Nanotechnology, nanorods, sensor, anodization, deposition, electrochemistry.

Výzkum popsáný v této bakalářské práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.

ŠTÁVOVÁ, K. *Nanostrukturované senzory pro detekci organických látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radim Hrdý, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma Nanostrukturované senzory pro detekci organických látek jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 23. května 2018

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Radimovi Hrdému, Ph.D. a konzultantce bakalářské práce doc. Ing. Janě Drbohlavové, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále také děkuji Ing. Vojtěchu Svatošovi a Ing. Imrichu Gablechovi za výrobu substrátu pro experimentální část.

V Brně dne 23. května 2018

.....

podpis autora

Obsah

Úvod	9
1 Nanotechnologie	10
1.1 Nanostruktury	10
1.2 Výroba nanostruktur	11
2 Senzory pro detekci organických látek	13
2.1 Parametry senzorů	13
2.2 Senzory pro detekci volatilních organických látek s využitím polypyrrolu ...	14
2.2.1 Volatilní organické látky	14
2.2.2 Senzory pro monitorování kvality vzduchu	15
2.2.3 Senzory pro medicínu	15
2.2.4 VOC v dechu člověka	16
2.3 Senzory pro detekci organických látek s využitím rtuti	17
2.3.1 Polarografie	17
2.3.2 Amalgámové elektrody	18
3 Senzor tvořený heterogenními nanotyčinkami na bázi zlata	20
3.1 Příprava senzoru	20
3.1.1 Příprava substrátu	20
3.1.2 Výroba Al ₂ O ₃ šablony	20
3.1.3 Depozice zlata a rtuti	22
3.1.4 Syntéza polypyrrolu	22
3.2 Charakterizace citlivé vrstvy	25
3.2.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	25
3.2.2 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)	25
3.2.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	26
3.2.4 Ramanova spektroskopie	26
3.3 Cyklická voltametrie	26

4	Experimentální část.....	27
4.1	Použité chemikálie.....	27
4.2	Použité přístroje a zařízení	28
4.3	Příprava substrátu	28
4.4	Příprava nanoporézní šablony z Al_2O_3	29
4.5	Depozice zlata.....	31
4.6	Polymerace pyrrolu.....	32
4.7	Depozice rtuti	32
4.8	Odleptání nanoporézní šablony	34
5	Výsledky a diskuze	35
5.1	Příprava nanoporézní šablony	35
5.2	Charakterizace citlivé vrstvy pomocí SEM	35
5.2.1	Au-Ppy nanotyčinky	39
5.2.2	Au-Hg nanotyčinky	40
5.3	Měření kontaktního úhlu	44
5.4	Chemické analýzy Au-Ppy nanotyčinek.....	45
5.4.1	EDX.....	45
5.4.2	Ramanova spektroskopie.....	46
5.5	Měření na plynové stanici – Au-Ppy nanotyčinky	48
5.6	Chemické analýzy Au-Hg nanotyčinek	49
5.6.1	XPS.....	49
5.7	Elektrochemické měření na senzoru tvořeným Au-Hg nanotyčinkami.....	51
	Závěr.....	54
	Seznam zkratk.....	55
	Seznam literatury	56

Úvod

Ve světě vzrůstajících požadavků na biotechnologie a medicínu se zvyšuje poptávka po nových analytických metodách, které spotřebují jen malé množství biologického materiálu a zároveň budou rychlé, senzitivní, selektivní, snadno opakovatelné a v neposlední řadě také nenáročné na personál. Klasické ověřené metody jsou stále nenahraditelné ve výzkumu či podrobnější diagnostice, pro screening a základní diagnostiku je ovšem snaha najít techniky, které budou levnější, prostorově méně náročné, ale stále dostatečně selektivní [1].

Velký potenciál do budoucnosti mají nanostrukturované senzory, které jsou založeny na citlivých vrstvách složených z nanostruktur. A právě malá velikost těchto struktur dodává sensorům unikátní vlastnosti, které jsou důvodem k dalšímu výzkumu v tomto oboru.

Tato bakalářská práce se zabývá senzory s citlivou vrstvou složenou z nanotyčinek ze zlata a polypyrrolu či rtuti (Au-PPy a Au-Hg). Nejprve je vyrobena nanoporézní maska z vrstvy hliníku pomocí metody anodické oxidace. Dále je provedena elektrochemická depozice zlata a polypyrrolu či zlata a rtuti do této šablony, která je na závěr odleptána. Charakterizace citlivých vrstev je umožněna rastrovací elektronovou mikroskopií.

Senzor tvořený Au-PPy nanotyčinkami se jeví jako vhodný pro diagnostiku diabetu mellitu 1. typu. Diagnostika a každodenní sledování diabetu jsou v dnešní době stále prováděny invazivním odběrem krve a panuje tedy snaha o vytvoření vhodné neinvazivní metody, jakou je i vyšetření využívající volatilních organických látek vyskytujících se v dechu člověka. Takovéto vyšetření by mělo být hlavně komfortnější pro pacienty, ale také levnější a nevyžadující vyškolený personál. Jako biomarker je v oblasti této problematiky nejčastěji zmiňován aceton, který se ale prozatím nedaří využít v klinické praxi z důvodu ovlivnění koncentrace této látky mnoha různými faktory [2].

Senzor z Au-Hg nanotyčinek má širší okruh použití než předcházející senzor a to pro detekci DNA, proteinů a jak bylo nedávno zjištěno i polysacharidů. Mohl by tak být důležitý pro základní diagnostická vyšetření mnoha různých onemocnění při snížení celkových nákladů [1].

1 Nanotechnologie

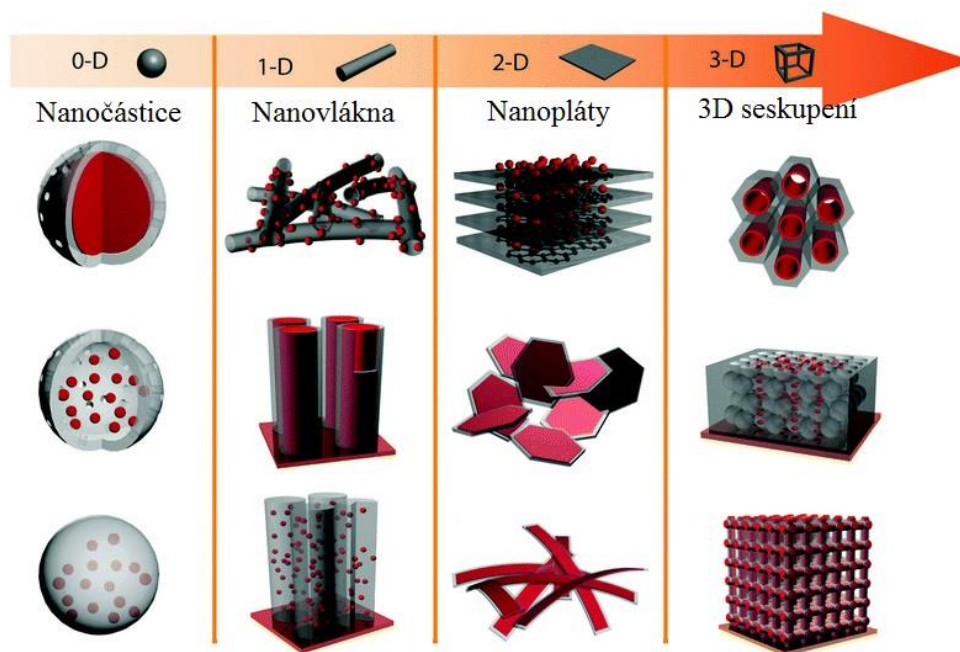
Nanotechnologie obecně označuje obor, který se zabývá výzkumem a výrobou na atomární, molekulární a makromolekulární úrovni, to znamená ve velikostech přibližně 1 až 100 nm a zajišťuje tak pochopení jevů a materiálů, které se v této oblasti používají. Následně je tak možné vyrobit struktury a zařízení, které mají unikátní vlastnosti právě díky jejich malé velikosti. Jedna z největších výhod nanostruktur je velký podíl plochy k jejich hmotnosti, na rozdíl od klasických částic. Některé základní chemické a fyzikální vlastnosti se tak mění a tyto struktury jsou také více reaktivní. Na výrobu se používá menší množství materiálu, což znamená nižší výrobní cenu i ušetření přírodních zdrojů [3,4].

Nanotechnologie mají velký vliv snad na všechny oblasti života a průmyslu. Z těch nejvýznamnějších to je např. mikroelektronika, kdy se snižuje velikost součástek i jejich cena za současného zvyšování výkonu. Další neméně důležité využití nanotechnologií je v medicíně a to ve velkém množství jejich oborů. Jedná se o cílené doručování léčiv v lidském organismu, antibakteriální úpravy lékařského vybavení nebo náhrady tkání v rámci tkáňového inženýrství. Pro život lidí je ovšem důležité také využití nanotechnologií pro filtraci vody, detekci znečištění ovzduší, výrobu speciálních textilií nebo konstrukci výkonných laserů [3,4].

1.1 Nanostruktury

Existuje mnoho různých druhů nanostruktur, které je možno klasifikovat na základě počtu dimenzí, ve kterých se vyskytují, jak je znázorněno na Obr. 1.1.

0-D nanostruktury neboli kvantové tečky jsou polovodičové kulovité struktury s průměrem jednotek až desítek nm. Mezi 1-D struktury patří nanodráty a nanotyčinky, které budou hlavním tématem této práce. Planární povrchy, jako např. nanopásy a nanopláty, se zařazují do 2-D struktur a složitější kombinace všech předchozích typů jsou 3-D nanostruktury [5].



Obr. 1.1: Rozdělení nanostruktur [5].

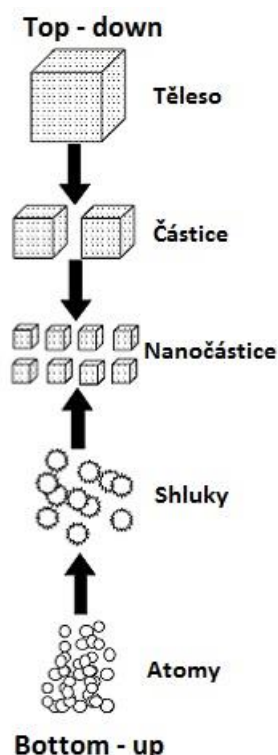
1.2 Výroba nanostruktur

Pro výrobu nanostruktur existují dva základní přístupy – top-down (shora dolů) a bottom-up (zdola nahoru), jak je možné vidět na Obr. 1.2. Metodu top-down je možné přirovnat k práci sochaře – nejdříve se pracuje s kamenem a vzniká socha. Podobné je to u výroby nanostruktur – existuje objekt, který se následně redukuje a vzniká tak menší výsledná nanostruktura. Naopak metoda bottom-up přistupuje k problému opačně – atomární nebo molekulární komponenty se postupně stavějí do více komplexních systémů za vzniku nanostruktur [6].

Jako top-down metodu je možné označit litografii. Je to souhrn různých technik, kdy je fokusován svazek energie na chemickou vrstvu, která s touto energií reaguje. Např. fotolitografie funguje tím způsobem, že je křemíkový substrát pokryt fotorezistní vrstvou a následně vystaven UV světlu. Fotorezistní vrstva tak projde reakcí, při které se rozpadne polymer, který tuto vrstvu tvoří a po aplikaci vyvolávacího roztoku dojde k odhalení výsledné struktury. Další top-down metody jsou např. elektronová litografie, rentgenová litografie nebo metody lehké litografie. Mezi výhody těchto technik patří lepší kontrola nad velikostí a tvarem vyrobené nanostruktury nebo rychlost výroby, nevýhodou je finanční náročnost provozu i nutných přístrojů [7,8].

Metody bottom-up využívají ke stavbě nanostruktur chemické nebo fyzikální síly, které skládají menší jednotky do větších objektů. Tímto způsobem je možné vyrobit nanostruktury pomocí sol-gel procesu, mikroemulzí, kondenzací nanočástic v inertním plynu, chemickou depozicí z plynné fáze (CVD), epitaxí z molekulárních svazků (MBE)

a v neposlední řadě také elektrodpozicí. Mezi výhody metody bottom-up patří nižší cena mimo jiné díky minimálnímu odpadu, větší uniformita produktů a menší chybovost při výrobě nanostruktur [7].



Obr. 1.2: Metody bottom-up a top-down [9].

Tato práce se zabývá depozicí materiálu do předem vyrobených šablon. Takovýmto způsobem je možné vyrobit různé typy nanostruktur malých velikostí v kvalitním provedení, a to rychle a za poměrně nízkou cenu. Pro výrobu nanostruktur se používá nepřeberného množství materiálů a to např. polovodivé oxidy (selenidy, telluridy) nebo čisté kovy (nikl, zlato, palladium, kobalt a další) [8,10].

2 Senzory pro detekci organických látek

Senzor je zařízení, ze kterého na základě detekce určitého fenoménu vystupuje elektrický signál. Analyt (vstupní vzorek) tedy nejdříve vstupuje do detektoru, následně je pomocí převodníku převeden na elektrický signál, ten je zpracován a zobrazen ve vhodné zvolené podobě [11].

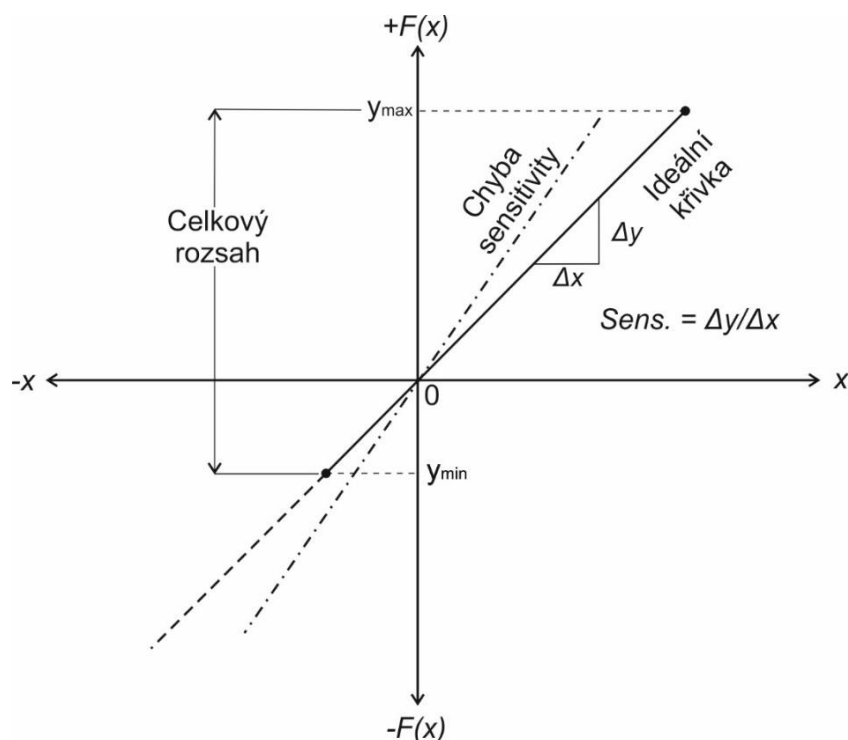
Tato práce se zabývá dvěma druhy citlivých vrstev pro senzory. Prvním z nich je citlivá vrstva z nanotyčinek ze zlata a polypyrrolu pro detekci volatilních organických látek. Druhá citlivá vrstva je založena na nanotyčinkách ze zlata a rtuti pro detekci organických látek.

2.1 Parametry senzorů

U každého senzoru je vhodné znát několik základních parametrů, které toto zařízení charakterizují. S postupným vývojem technologií se požadavky na senzory zvyšují, jsou tedy kladeny větší nároky na jejich parametry. Mezi takové parametry patří např. selektivita, sensitivita, detekční limit, rozsah detekce, doba odezvy, doba zotavení nebo životnost [11].

Selektivita je schopnost rozeznat jednotlivé látky a je jednou z klíčových vlastností senzorů. Existují případy, kdy je výhodná detekce skupiny analytů, ovšem u většiny senzorů by nejlepším výsledkem byl takový stav, kdy je detekován pouze jeden analyt a detekce dalších látek je potlačena. Vyrobit takový senzor je ale velice obtížné. Nejčastěji tedy dochází k tomu, že senzor detekuje základně jeden analyt a limitně další látky. V určitých případech je vysoké selektivity možné docílit použitím imunosenzorů, které obsahují protilátky schopné navázat pouze jednu konkrétní látku a dokonce rozlišují mezi jednotlivými isomery [11].

Sensitivita (citlivost) je znázorněna na Obr. 2.1 a označuje, jak velká změna výstupního parametru nastane po změně vstupního parametru dané velikosti. Chyba sensitivity značí odchylku od ideální sensitivity (jde tedy o reálnou podobu tohoto parametru). Nejnižší koncentrace analytu, kterou je senzor schopný detekovat, se nazývá detekční limit, celé rozpětí rozpoznatelných koncentrací je rozsah detekce. Pokud jde o senzor VOC, které se v těle člověka nacházejí ve velmi malých koncentracích, je nutné, aby citlivost takového senzoru byla v hodnotách koncentrací ppm až ppt v závislosti na výskytu VOC v těle [11-13].



Obr. 2.1: Sensitivita a rozsah senzoru [14].

Ideální u senzoru by byla co nejkratší doba odezvy a zotavení. Doba odezvy označuje čas od doby kontaktu senzorů s analytem po konečný ustálený výsledek testu a může se pohybovat v rozmezí několika sekund až minut. Pokud by byla doba odezvy moc vysoká, klesala by využitelnost takovéto metody v klinické praxi. Doba zotavení je doba potřebná pro start dalšího měření po jednom předešlém. Může se rovnat době odezvy, ale také může být delší – pokud se senzor musí ustálit na určitou základní hodnotu, než může být použit znovu. Označuje tedy vlastně počet vzorků, které je schopen senzor zanalyzovat za hodinu. Pokud je toto číslo moc vysoké, využitelnost v praxi klesá. Životnost senzoru je doba, jakou ho můžeme využívat pro měření, a zároveň jsou výsledky stále dostatečně přesné. Udává se buď v počtu prodělaných měření, nebo v čase, po jakou dobu byl používán či skladován [11,14].

2.2 Senzory pro detekci volatilních organických látek s využitím polypyrrolu

2.2.1 Volatilní organické látky

Volatilní organické látky jsou látky, které jsou schopny se vypařovat při normálních atmosférických podmínkách, teplotě a tlaku. Volatilita těchto látek roste s klesajícím bodem varu, a tak se VOC (z angl. Volatile Organic Compound) dělí na základě tohoto parametru na:

- VVOC (Very Volatile Organic Compounds) – bod varu 0 až 50–100 °C,
- VOC (Volatile Organic Compounds) – bod varu 50–100 až 240–260 °C,
- SVOC (Semi Volatile Organic Compounds) – bod varu 240–260 až 400 °C [15].

Volatilní organické látky pocházejí ze zdrojů biogenních i antropogenních. Mezi biogenní zdroje, které emitují VOC do ovzduší, patří lidé, rostliny, houby nebo bakterie. Konkrétně se jedná nejčastěji o vznik terpenů, alkoholů, esterů a aldehydů. Antropogenních zdrojů je velké množství, nejvýznamnějšími z nich jsou automobilová doprava a průmysl. VOC se ale také uvolňují ze stavebních materiálů, nábytku, barev, elektroniky, čisticích prostředků, klimatizací a mnoho dalšího. Mimo jiné jsou zdrojem volatilních organických látek také kouření nebo vaření [16].

V dnešní době je velký důraz kladen na výskyt a dále koncentrace různých VOC nacházejících se ve vnitřním prostředí. Uvnitř budov tráví každý člověk přibližně 80% dne a tak mohou být nebezpečné i nízké koncentrace takovýchto látek díky dlouhé expozici - může dojít k respiračním problémům, bolestem hlavy, nevolnostem, alergickým reakcím, apod. Studie také ukázaly, že některé VOC jsou karcinogenními látkami [16].

2.2.2 Senzory pro monitorování kvality vzduchu

VOC jsou všude ve vzduchu kolem nás a je tak nutné monitorovat jejich výskyt a případně koncentrace z více důvodů. Jedním z nich jsou negativní účinky na rostliny a zdraví člověka a zvířat. Dalším neméně důležitým důvodem je to, že působením VOC se ztenčuje ozonová vrstva atmosféry Země, čímž dochází ke zvýšenému výskytu rakoviny kůže a také k vyšší pravděpodobnosti vzniku mutací u zvířat i rostlin. VOC hrají rovněž roli ve formaci fotochemického smogu, který vzniká působením slunečního záření na určité látky, kdy se produkují nemalé koncentrace ozonu. Tento smog následně poškozují rostliny a lidské zdraví [17].

Koncentrace VOC je tedy nutné monitorovat jak uvnitř budov, tak venku. Standardní senzory pro detekci těchto látek, které mají schopnost zachytit i menší koncentrace, jsou většinou velké a finančně nákladné. Ve světě je tedy snaha o vytvoření senzorů, které by byly menší, cenově přijatelnější, fungovaly by v režimu real-time a při tom si zachovaly sensitivitu i selektivitu. Takovéto senzory fungují hlavně na fyzikálním, chemickém nebo biologickém principu, jedná se např. o amperometrické nebo optické senzory [18,19].

2.2.3 Senzory pro medicínu

Volatilní organické látky mohou sloužit pro diagnostiku a sledování určitých onemocnění a studiem takovýchto pochodů se zabývá volatolomika. U nemocných lidí jsou přítomny abnormální metabolické dráhy a dochází tak k výskytu specifických VOC, popřípadě se mění koncentrace těchto látek v závislosti na tom, v jaké míře je člověk nemocný. Tyto specifické látky se mohou vyskytovat na různých místech v těle člověka a to v dechu (ty budou hlavním tématem této práce), v plicním kondenzátu, v tělních tekutinách (krev, moč, sliny) nebo na kůži [13].

Pomocí senzorů pak můžeme zjistit výskyt a koncentraci určité specifické látky a provést diagnostiku onemocnění. Pomocí takovýchto senzorů můžeme zjistit mnoho různých onemocnění jako např. rakovina plic, cystická fibróza, chronická obstrukční plicní nemoc (COPD), astma, plicní infekce, onemocnění srdce nebo diabetes [20-24].

2.2.4 VOC v dechu člověka

Dech člověka z většiny obsahuje směs oxidu uhličitého, dusíku, kyslíku, vody a inertních plynů. Zbytek je tvořen více než 1000 různými anorganickými molekulami jako např. NH_3 , NO nebo CO a VOC, kterých bylo nalezeno již bezmála 900. Dech je tak nejprozkoumanějším zdrojem těchto látek v lidském těle. Jen velmi malá část VOC se ale vyskytuje obecně u všech lidí, většina se kvalitativně i kvantitativně mění u každého jedince. Děje se tak, protože při nemoci se mění metabolické dráhy a vznikají jiné látky než u zdravého jedince. Tyto volatilní organické látky se dostávají do krve, odkud přechází do dechu, a to buď v dýchacích cestách, nebo v plicních sklípcích. V dýchacích cestách k tomu dochází základně u plynů rozpustných v krvi (např. polární VOC) a v plicních sklípcích probíhá hlavně výměna plynů, které v krvi rozpustné nejsou (např. nepolární VOC) [13,25].

Dech člověka může sloužit k neinvazivní diagnostice mnoha různých vážných onemocnění, v klinické praxi je ale používán pouze malý počet takovýchto vyšetření díky náročnosti na obsluhu a velkým finančním nákladům. I tak ale v současné době existuje velké množství metod detekce VOC. Sběr vzorků dechu není obtížná činnost, při jeho rozboru ale musíme brát v potaz několik základních věcí. Mnoho složek dechu se vyskytuje rovněž v okolním vzduchu, který vdechujeme. Musíme tedy provést korekci i pro vydechovaný vzduch. Ten je možné zachytit do různých pytlů na vzorky, stříkaček, sorbentů nebo může být analyzován přímo v přístroji. Většina vzorků využívá adsorpčního media pro zachycení a obohacení vzorků, protože VOC se v dechu nacházejí ve velmi malých koncentracích. Jako media se používají např. organické polymery, grafitizovaný uhlík, uhlíkové molekulární síto nebo kryogenní past, v některých případech je dále nutné odstranit všechny stopy vody v analyzovaném dechu [25].

Příklady metod pro detekci VOC jsou zmíněny níže.

1. Nejvyužívanější metodou je plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) nebo detekcí ionizací plamenem (GC-FID). Samotná GC se skládá z kolony, do které je aplikován vzorek. Ten je unášen plynou mobilní fází a přichází do styku s pevnou stacionární fází, se kterou reaguje. V závislosti na síle interakce opouští kolonu jednotlivé složky vzorku v různou dobu a podle toho je možné zjistit jejich druh i koncentraci. GC-MS pracuje na principu poměru mezi hmotností a nábojem ionizovaných atomů či molekul. U GC-FID je vzorek smíchán

s vodíkem a vzduchem a je zapálen. Organické sloučeniny tedy vyprodukují ionty a elektrony schopné vést elektrický proud, který je změřen [26].

2. O napodobení lidského nosu se snaží elektronický nos (eNose), který se skládá z řady semiselektivních senzorů. Selektivita a sensitivita jednotlivých senzorů nedosahuje velmi dobrých hodnot, kombinují se tedy výsledky z většího množství senzorů pomocí klasifikačních algoritmů, čímž se eNose stává vhodným pro charakteristiku komplexů a neznámých látek [20].
3. Metodou, vykazující vysokou sensitivitu a rychlost měření, malé rozměry a poměrně nízké finanční náklady, je iontová mobilní spektrometrie (IMS). Vzorek se nejprve ionizuje a ionty následně procházejí plynou fází v elektrickém poli a probíhá tak selekce v závislosti na mobilitě částic [26,27].
4. Pro měření stopových koncentrací VOC v dechu je využívána také hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT-MS), která probíhá v reálném čase. Je to metoda založená na chemické ionizaci stopových prvků dechu v rychle proudícím inertním plynu, kdy dochází k reakci stopových plynů a předem zvolených prekursorů. Vyhodnocení je provedeno pomocí MS [26].
5. Další možnosti detekce VOC zahrnují chemiluminiscenční analyzátor, laserovou fotoakustickou spektroskopii (LPAS), kalorimetrický senzor, diferenciální mobilní spektrometrii aj. [26].

V současnosti je snaha o vytvoření technik, které budou mít vysokou sensitivitu, vysokou rychlost měření, a to za podmínky nižší ceny i snadnějšího ovládání bez potřeby kvalifikovaných pracovníků. Výzkum se tedy ubírá směrem k senzorům založeným na nanomateriálech, které tyto podmínky splňují. Je nutná detekce i velmi malých koncentrací VOC, které se nacházejí v celém komplexu plynů či kapalin a je důležité tak tyto specifické látky správně rozpoznat [20].

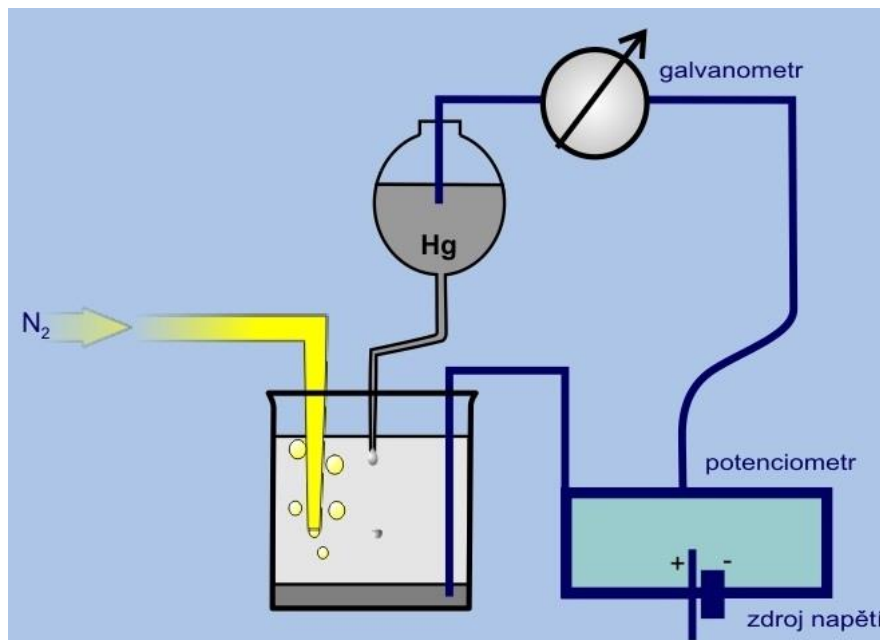
2.3 Senzory pro detekci organických látek s využitím rtuť

Rtuť (Hg) je přirozeně se vyskytující prvek, který je kapalný při pokojové teplotě s teplotou tání $-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je to toxický kov, který je nebezpečný pro člověka i životní prostředí, takže je nutné s ním pracovat opatrně. Rtuť dobře vede elektrický proud a s některými kovy tvoří slitiny zvané amalgámy. Už téměř sto let, tedy od objevení polarografie, hraje důležitou roli v oblasti elektrochemie [28].

2.3.1 Polarografie

Polarografie je elektrochemická metoda pro analýzu roztoků objevená v roce 1922 Jaroslavem Heyrovským, za kterou také dostal roku 1959 Nobelovu cenu za chemii. Základem metody je rtuťová kapková elektroda, která dominovala elektrochemii ještě dalšího

půl století od jejího objevu. Schéma polarografu je zobrazeno na Obr. 2.2. Mezi rtuťovou kapkovou elektrodou a referenční elektrodou ponořené v elektrolytu s analytem je aplikováno napětí a je monitorován elektrický proud. Podle grafů závislostí – jejich tvaru, poloze a velikosti lze určit o jaký analyt se jedná a v jaké koncentraci se nachází v roztoku [1,29].



Obr. 2.2: Schéma polarografie [30].

2.3.2 Amalgámové elektrody

Použití kapalných rtuťových elektrod má mnoho výhod jako např. jednoduchou obnovu povrchu elektrod, hladký povrch nebo vysoce negativní potenciálové okno, které je výhodné pro detekci DNA a proteinů. Velkými nevýhodami jsou ale nestabilita, velká toxicita rtuti a také její velká spotřeba. V současnosti se tedy výzkum upíná spíše k amalgámovým elektrodám (AE – z angl. Amalgam Electrode), které jsou netoxické [1,31].

Pro přípravu AE je možné použít větší množství kovů jako např. stříbro, zlato, měď, iridium nebo platinu, které s rtutí tvoří amalgám. Elektrody tedy neobsahují pravou rtuťovou vrstvou a je tak zaručena netoxicity. Amalgám může být ve formě tekutiny, pasty nebo pevné látky v závislosti na poměru rtuti a kovu. Kapalně amalgámy se používají v oblasti polarografie už desítky let a provedení je stejné jako u rtuťových kapkových elektrod, jen je místo rtuti použit amalgám. V praxi se ovšem nyní až na pár výjimečných případů nepoužívají. Tato práce se zaměřuje na pevné amalgámové elektrody (SAE – z angl. Solid Amalgam Electrode), proto budou dále rozebrány [31,32].

Amalgámové elektrody ve formě pasty a pevné látky se dále rozdělují na:

- leštěné SAE (p-MeSAE, kdy místo Me je vždy dosazen určitý kov) – neobsahují kapalnou rtuť, jejich povrch je mechanicky vyleštěn a mají poměrně vysoký podíl kovu;
- SAE pokryté tenkou vrstvou rtuti (MF-MeSAE), která zaručí hladký a homogenní povrch;
- SAE pokryté rtuťovým meniskem (m-MeSAE);
- kompozitní SAE (MeSA-CE) – elektroda na základě jemného amalgámového prášku a pevného polymeru;
- pastové SAE (MeSA-PE) – elektroda na základě jemného amalgámového prášku a pastovací kapaliny [32].

Na rozdíl od kapalných rtuťových elektrod je možné SAE miniaturizovat, což dovoluje analýzu malých objemů vzorků, které se často vyskytují v oblasti biologie a medicíny. Mezi další výhody SAE patří poměrně jednoduchá výroba, mechanická stabilita, dlouhá výdrž, snadná elektrochemická regenerace a v neposlední řadě menší spotřeba rtuti a tím snížená ekologická zátěž [1,31,33].

SAE dokáží detekovat široké spektrum látek. Mezi nejčastěji analyzované patří stopové kovy, thioly, plasmidy, nukleové kyseliny, chromosomální DNA nebo proteiny. Obecně jsou amalgámové elektrody vhodné pro měření redukčních jevů díky vysokému přepětí vodíku, kdy je široké okno potenciálů v negativních hodnotách. Oxidační procesy nejsou pomocí amalgámových elektrod ve většině případů zkoumány, protože i při nízkých kladných potenciálech dochází k rozpouštění materiálu elektrod [1,34].

3 Senzor tvořený heterogenními nanotyčinkami na bázi zlata

Tato práce se zabývá citlivými vrstvami složenými z pole heterogenních nanotyčinek na bázi zlata a jejich modifikacemi.

První citlivá vrstva je tvořena polem nanotyčinek ze zlata a polypyrrolu (Au-Ppy) a dle prvotních výzkumů se jeví jako vhodná pro detekování acetonu v dechu člověka. Nevodivá šablona pro tvorbu nanotyčinek je vyrobena z oxidu hlinitého (Al_2O_3) [35].

Druhá citlivá vrstva je stejně jako ta první složena z pole nanotyčinek ze zlata, místo polypyrrolu je dále ale využita rtuť, která je vhodná pro detekci velkého množství organických látek.

3.1 Příprava senzoru

Pro tuto práci bude využit modifikovaný postup dle Lee a kolegů [35]. Nejdříve je vyrobena nanoporézní šablona z oxidu hlinitého (Al_2O_3), v dalším kroku následuje elektrochemická depozice zlata a následně elektrochemická depozice polypyrrolu či rtuti. Po selektivním odstranění Al_2O_3 je možné pozorovat Au-Ppy/Au-Hg nanotyčinky například pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.

3.1.1 Příprava substrátu

Jednotlivé vrstvy substrátu jsou naprášeny depozicí pomocí iontového svazku (IBAD, z anglického ion beam assisted deposition). Dochází k ostřelování terčů ve vakuu iontovými svazky s vysokou energií. Díky tomu jsou z terče vystřelovány částice materiálu, které dosedají na substrát a vytváří celistvou vrstvu. Výhodou této metody je výroba velmi hladkých vrstev, možnost pokrytí větších ploch, malá náchylnost k poškození nebo vysoká čistota [36].

3.1.2 Výroba Al_2O_3 šablony

Jako šablony se využívá nejrůznějších materiálů, mezi které patří porézní silikony, zeolity, uhlíkové nanotrubičky, mezoporézní materiály a mnohé další. Tím vůbec nejvyužívanějším je ovšem šablona z Al_2O_3 (AAO). Podmínkou pro to, aby šablona mohla být využita při elektrochemické depozici, je nevodivost materiálu, což AAO splňuje. Mezi hlavní výhody jejího využití je pevnost a odolnost vzniklých nanotyčinek. Problémem této šablony je ovšem potíž s jejím absolutním odstraněním po nárůstu nanostruktur [37].

Hliník pro výrobu šablony se může vyskytovat ve dvou provedeních. První z nich je použití hliníkové folie, která musí být před použitím vyhlazena a anodizace trvá poměrně dlouhou dobu. Druhou formou hliníku je jeho tenká vrstva umístěná na vhodném vodivém substrátu [38].

Výroba AAO šablony probíhá pomocí anodické oxidace. Je vytvořen elektrický obvod mezi katodou, elektrolytickým roztokem a anodou, kterou je v tomto případě vrstva hliníku. Na povrchu anody se tvoří vrstva oxidu hlinitého, která postupně roste. Díky tomu, že je využit silně kyselý elektrolytický roztok, dochází jeho vlivem k lokálnímu rozpouštění oxidu hlinitého a tak k tvorbě pórů, které jsou následně stěžejní pro další postup. Ve spodní části póru je bariérová vrstva, která se konstantně rozpouští a znovu vytváří [10].

Při tvorbě šablony se zvětšuje objem celé vrstvy, což popisuje Pilling-Bedworth poměr (PBR – z anglického Pilling-Bedworth Ratio), který udává poměr mezi objemem vzniklého Al_2O_3 a objemem využití vrstvy Al:

$$R = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}}} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot d_{\text{Al}}}{2 \cdot M_{\text{Al}} \cdot d_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (1)$$

kde $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ je molekulová hmotnost Al_2O_3 , M_{Al} atomová hmotnost hliníku, d_{Al} hustota hliníku a $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ hustota Al_2O_3 . Teoretická hodnota PBR pro formaci porézního Al_2O_3 je 1,6, což znamená, že objem hliníku poměrně silně naroste v průběhu anodizace. Reálná hodnota se pohybuje v rozmezí 0,9 až 1,6 [10].

3.1.2.1 Parametry ovlivňující tvorbu šablony

Šablona z Al_2O_3 může mít vlastnosti, které jsou ovlivňovány různými parametry, mezi které patří:

- anodizační napětí

Na velikosti anodizačního napětí závisí více parametrů šablony. Homogenita vytvořené vrstvy a hustota pórů je tím větší, čím je napětí menší. Průměr vzniklých pórů v šabloně je také úměrný anodizačnímu napětí s použitím konstanty λ_p , která odpovídá $1,29 \text{ nmV}^{-1}$:

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (2)$$

kde D_p je průměr pórů a U anodizační napětí [8,10].

- tloušťka Al vrstvy

Na tloušťce použité vrstvy hliníku závisí i podmínky, které využijeme pro tvorbu šablony. Jestliže je tloušťka menší, je použito menší elektrické pole. Velké elektrické pole by zapříčinilo moc rychlé rozpouštění vyrobené šablony [8].

- teplota

Čím nižší je teplota v průběhu anodizace, tím pomaleji reakce probíhá a tvoří se homogennější a kvalitnější šablona [10].

- drsnost povrchu

Kvalita povrchu hliníku připraveného k tvorbě šablony je důležitým parametrem pro to, aby vzniklá struktura byla co možná nejvyšší a nejrovnoměrnější [8].

- elektrolyt

Výběr vhodného elektrolytu je jedním z nejdůležitějších parametrů. Obecně je pro přípravu porézní šablony nutný silně kyselý elektrolyt, kdy mezi nejčastěji používanými patří kyselina sírová, kyselina šťavelová, kyselina fosforečná a kyselina chromová. Pro tvorbu nejmenších pórů se většinou používá kyselina sírová s napětím 18 V až 30 V. Dále se používá kyselina šťavelová s napětím 30 V až 100 V a největší póry jsou tvořeny pomocí kyseliny fosforečné [8].

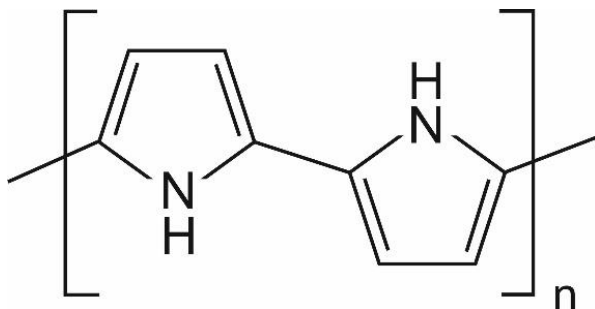
3.1.3 Depozice zlata a rtuti

Elektrochemická depozice zlata nebo rtuti je orientovanou difúzí nabitých částic v roztoku a to pokud je aplikováno vnější elektrické pole. Deponovat lze pouze elektricky vodivé materiály jako např. kovy, slitiny, polovodiče, vodivé oxidy či polymery. Jako katoda slouží samotný vzorek a anoda je vložena do depozičního roztoku, který je v kontaktu s katodou. Jakmile se aplikuje elektrické pole, kationty difundují na katodu a vytváří nanostruktury. Je možné vytvořit různé druhy nanostruktur a kontrolovat jejich vlastnosti. Délka těchto struktur je závislá na době depozice, jejich další morfologie na vytvořené šabloně [37].

3.1.4 Syntéza polypyrrolu

Pro zlepšení senzorických vlastností (hlavně senzitivity a selektivity) se zlaté nanotyčinky kombinují s dalšími materiály jako např. polymery. Tyto hybridní formy mezi organickými a anorganickými materiály tak vykazují účinek na zlepšení funkce senzorů – dochází ke zvýšení adsorpce analytů u povrchu tyčinek a k detekci menších koncentrací plynů. V nano formě polymery dokonce vykazují lepší vlastnosti než při klasickém použití

(vyšší vodivost a sensitivita nebo rychlejší adsorpce). Nejčastěji zkoumaným polymerem je v oblasti senzoriky polypyrrol (na Obr. 3.1), na který se zaměřuje tato práce [39,40].



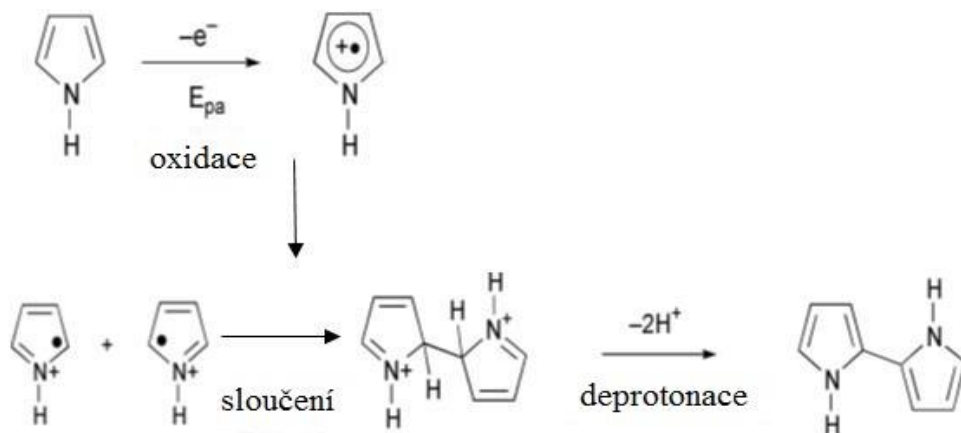
Obr. 3.1: Polypyrrol.

Polypyrrol je jeví jako velmi nadějný polymer pro detekci plynů. Je teplotně stabilní, má vysokou hustotu náboje a tím vysokou vodivost, je lehký a poměrně levný na přípravu. Už předchozí výzkumy ukázaly, že je schopný detekovat malé koncentrace VOC, ethanolu nebo amoniaku [39].

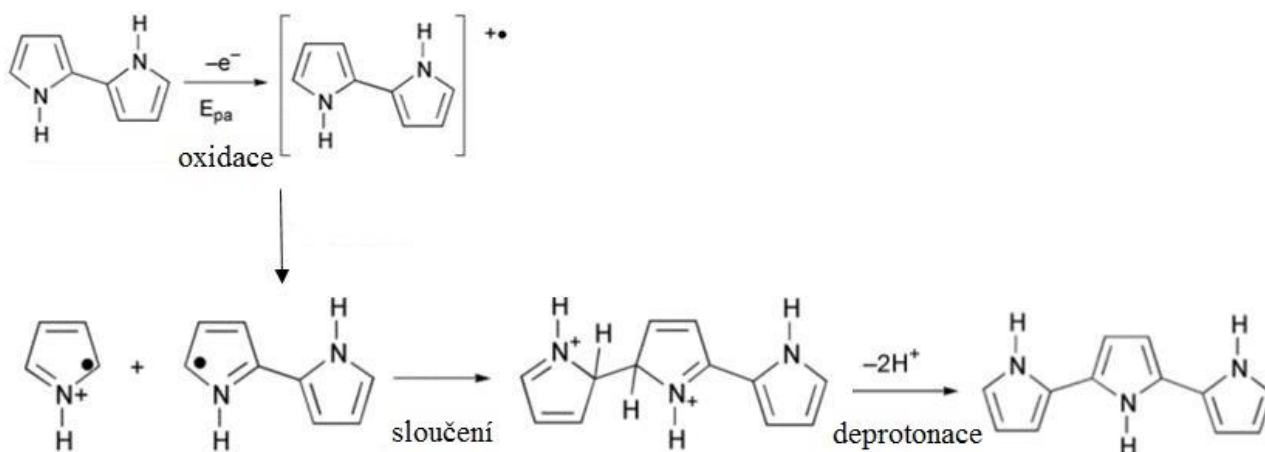
Syntéza polypyrrolu je založena na polymerizaci pyrrolu na elektrodách elektrochemickou oxidací. Nejznámějším typem elektrochemické oxidace je elektropolymerizace, která může být prováděna v různých módech jako např. galvanostatický, potenciostatický nebo cyklicko-voltametrický. Vlastnosti struktur vytvořených elektropolymerizací pyrrolu jsou závislé na koncentraci pyrrolu, typu rozpouštědla, aplikovaném napětí, hustotě proudu a teplotě. Tloušťka deponovaného materiálu závisí na proudech užívaných při elektrochemické syntéze. Depozice polypyrrolu může probíhat pouze na vodivých površích, které slouží jako pracovní elektrody. Kvůli tomu jsou využívány kovové vodivé vrstvy např. ze zlata na jedné straně membrány. Elektrochemická cela se skládá ze tří elektrod: dříve zmíněná vodivá vrstva funguje jako pracovní elektroda, platinový drátek jako pomocná elektroda a referenční elektroda je vyrobena z Ag/AgCl. Reakce probíhá v elektrolytu, který je tvořen směsí monomeru pyrrolu rozpuštěném v odpovídajícím rozpouštědle obsahujícím žádanou aniontickou sůl. Po aplikaci určitého napětí v potenciostatickém nebo galvanostatickém módu začíná polymerizace pyrrolu [41-44].

Existuje více mechanismů syntézy polypyrrolu, nejvyužívanějším z nich je mechanismus podle Diaze, který bude rozebrán detailněji. V prvním kroku probíhá oxidace monomeru a jeho transformace na kationtový radikál, který se vyskytuje ve více rezonančních strukturách. Reakcí mezi dvěma takovými radikály s nepárovými elektrony vzniká dihydromer. Na Obr. 3.2 je dále znázorněna reakce, kdy dojde ke ztrátě dvou protonů a z dihydromeru vzniká aromatický dimer. Dalším krokem je oxidace dimeru a vznik jeho radikálu. Vhodná rezonanční struktura dimeru reaguje s vhodnou rezonanční strukturou monomeru, kdy vzniká po ztrátě dvou protonů neutrální trimer jako na Obr. 3.3. Tyto kroky se následně opakují až do té doby, než se získá žádaná struktura polymeru. Finální polypyrrol

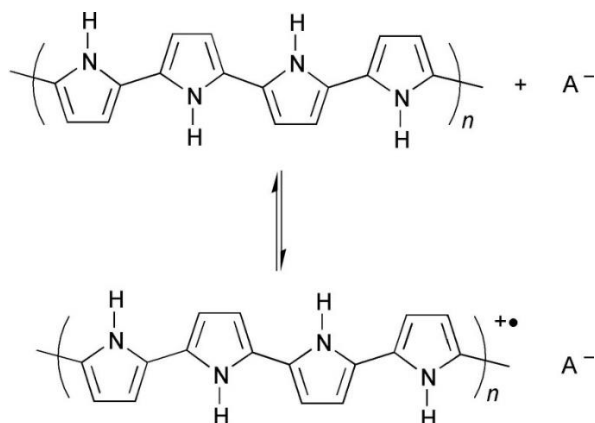
je vodivou sloučeninou, kde se kladný náboj objevuje každé 3 až 4 jednotky pyrrolu. Kladný náboj je vyvážen elektrolytickým aniontem, jak je znázorněno na Obr. 3.4 [45].



Obr. 3.2: Schéma syntézy dimeru pyrrolu, upraveno dle [45].



Obr. 3.3: Schéma syntézy trimeru pyrrolu, upraveno dle [45].



Obr. 3.4: Schématická ilustrace Ppy s elektrolytickým aniontem [45].

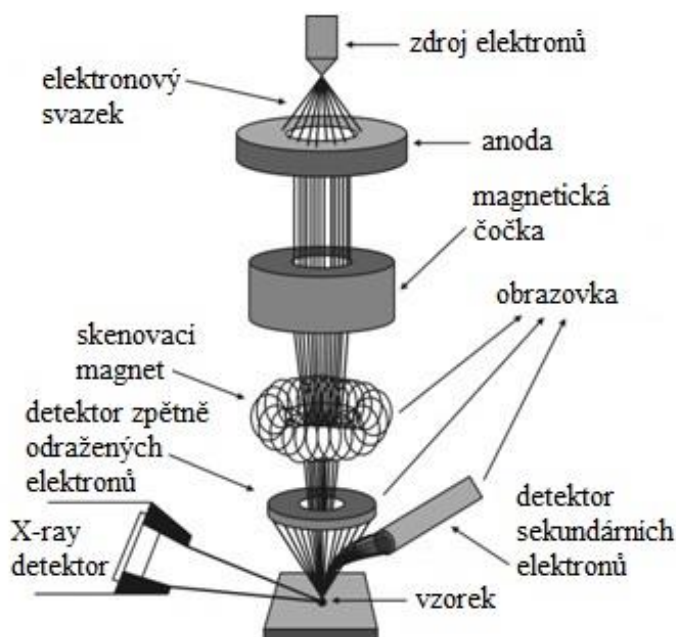
Jakmile dojde k depozici zlata a polymerizaci pyrrolu nebo depozici rtuti, je možné odleptat šablonu z Al_2O_3 , čímž se docílí odkrytí nanostruktur.

3.2 Charakterizace citlivé vrstvy

Charakterizace citlivé vrstvy bude probíhat pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní rentgenové spektroskopie, rentgenové fotoelektronové spektroskopie a Ramanovy spektroskopie.

3.2.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM, z anglického scanning electron microscopy) je metoda elektronové mikroskopie, která využívá interakce vyslaného proudu elektronů s materiálem vzorku. Schéma přístroje je na Obr. 3.5. Detektor snímá větší množství signálů, ze kterých tvoří obraz, dva nejdůležitější signály jsou ale sekundární elektrony a zpětně odražené elektrony. Na rozdíl od transmisní elektronové mikroskopie, která využívá velice tenkých vzorků, aby přes ně prošel proud elektronů, je možné u SEM použít i vzorky tlustší. Výhodou SEM je tedy poměrně snadná příprava vzorků a vysoké rozlišení snímků [46].



Obr. 3.5: SEM schéma [47].

3.2.2 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX)

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX, z anglického energy-dispersive X-ray spectroscopy) je metoda, která slouží k prvkové analýze určitého vzorku. V elektronovém mikroskopu je fokusován proud elektronů na vzorek, kde dojde k jejich interakci a vyzáření rentgenového záření. Energie tohoto záření je charakteristická pro každý prvek a je tak možné zjistit složení vzorku [46].

3.2.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS z angl. X-ray photoelectron spectroscopy) je nejčastěji používanou povrchovou analýzou, protože může být využita na široké spektrum materiálů. Výsledkem může být prvková, chemická a kvantitativní informace získaná z povrchu těchto materiálů. Využívá se jí v mnoha různých odvětvích výzkumu a průmyslu zabývajících se např. fotovoltaičkou, elektronickými přístroji, katalýzou nebo úpravou povrchů [48].

XPS probíhá tak, že je povrch vzorku ozářen monoenergetickým rentgenovým zářením, které zapříčiní emisi fotoelektronů z tohoto vzorku. Analyzátor následně změří energii emitovaných fotoelektronů a pomocí vazebné energie a intenzity fotoelektronového peaku je zjištěna identita obsažených prvků, chemický stav a kvantita daného prvku [48].

3.2.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je spektroskopická technika, která je zdrojem informací při identifikaci látek, které mohou být v plynném, kapalném i pevném skupenství. Vzorek je ozářen monochromatickým laserovým svazkem, který reaguje s vibracemi molekul. Dojde ke vzniku rozptýleného záření, kdy jeho nepatrné množství má jinou frekvenci, než je frekvence původního laserového svazku, které je následně využito pro konstrukci Ramanova spektra. Pokud je frekvence přichozího záření vyšší než frekvence rozptýleného záření, vzniká Stokesova linie, pokud je to naopak, vzniká anti-Stokesova linie [49].

3.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je elektrochemická metoda, která dovoluje zkoumat oxidační a redukční procesy molekul v roztoku. Na elektrody je vložen potenciál, který se postupně zvyšuje (dopředný sken) a následně znovu snižuje k počáteční hodnotě (zpětný sken). Na výsledném grafu (voltamogramu) je zobrazena závislost proudu na měnícím se potenciálu a má charakteristický tvar s anodickým a katodickým peakem, jejichž poloha a velikost kvalitativně i kvantitativně určuje zkoumanou látku [50].

4 Experimentální část

Tato práce je zaměřena na přípravu senzoru s citlivou vrstvou nanotyčinek ze zlata a polypyrrolu a dále zlata a rtuti. V průběhu výroby nejdříve dojde k elektrochemické anodizaci hliníku, kdy vznikne šablona z oxidu hlinitého, dále depozici zlata a polymerizaci pyrrolu/depozici rtuti, v průběhu kterých dochází ke vzniku nanotyčinek. Následně je šablona odleptána a jsou tak odkryty nanotyčinky.

4.1 Použité chemikálie

Použité chemikálie jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Seznam použitých chemikálií.

Název	Vzorec	CAS	Výrobce	Čistota
kyselina šťavelová dihydrát	$(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	6153-56-6	Penta	p.a.
tetrafluoroboritan tetraethylamonný	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{BF}_4)$	429-06-1	Merck	FS
dikyanozlatnan draselný	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	13967-50-5	SAFINA	99,9 %
pyrrol	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	109-97-7	SAFC	98 + %
oxid chromový	CrO_3	1333-82-0	Lach-Ner	p.a.
kyselina fosforečná 85%	H_3PO_4	7664-38-2	Penta	p.a.
kyselina boritá	H_3BO_3	10043-35-3	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5 \%$
dihydrogenfosforečnan sodný dihydrát	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	13472-35-0	Penta	p.a.
hydrogenfosforečnan sodný dihydrát	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10028-24-7	Fluka	p.a.
octan rtuťnatý	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1600-27-7	Penta	p.a.
chlorid draselný	KCl	7447-40-7	Penta	p.a.
chlorid hexaammin-ruthenitý	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	14282-91-8	Sigma-Aldrich	98 %
kyselina chloristá 70%	HClO_4	7601-90-3	Penta	p.a.

Příprava jednotlivých roztoků:

- 0,3M roztok kyseliny šťavelové - přidání 3,7821 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ do 100 ml demi vody.
- Fosfátový pufr - smíchání 39 ml roztoku A a 61 ml roztoku B, kdy roztok A se skládá z 1,56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody a roztok B z 3,56 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml vody.
- Zlatíci elektrolyt - smíchání 0,6 g $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ a 0,232 g H_3BO_3 , které se demi vodou doplní na 100 ml.

- Roztok pro depozici Hg – smíchání 0,159 g $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a 0,605 ml HClO_4 doplněné na 100 ml demi vodou
- Leptací roztok - směs 3g CrO_3 a 5 ml H_3PO_4 doplněné na 100 ml demi vodou.

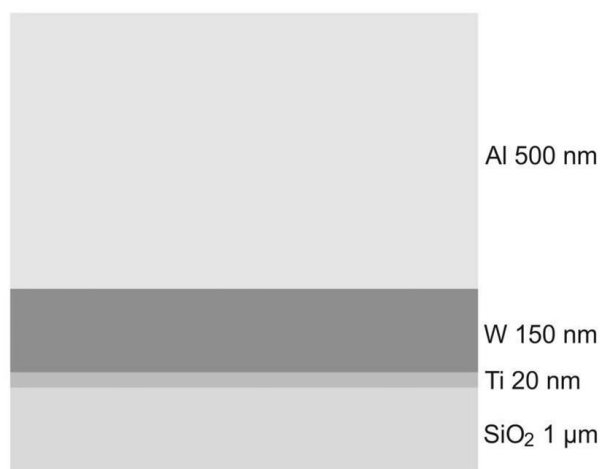
4.2 Použité přístroje a zařízení

Při práci v laboratoři byly použity tyto přístroje:

- multimetr Agilent 34970A
- zdroj napětí Agilent 6645A-J05
- funkční generátor Agilent 33220A
- čerpadlo STEPDOS 08 S
- cirkulační termostat Huber Petite Fleur
- přístroj na měření kontaktního úhlu Phoenix 300
- MetroOhm μ AutoLab
- PC
- přístroj na přípravu čisté vody Millipore
- rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA II.

4.3 Příprava substrátu

V této práci se využívala jako substrát pro citlivou vrstvu senzoru křemíková deska s 1 μm SiO_2 , 20 nm Ti, 150 nm W a 500 nm Al jak je vidět na Obr. 4.1. Vrstva SiO_2 slouží jako dielektrikum – odděluje vodivý křemík od vrchních vodivých vrstev. Titan zastává funkci adhezní vrstvy mezi wolframem a SiO_2 . Wolfram slouží pro tvorbu WO_3 teček, po jejichž odleptání zůstane v šabloně kulovitá prohlubeň pro lepší uchycení deponovaného zlata, čímž se zajistí větší stabilita nanotyčinek. Hliník se využívá jako materiál pro tvorbu šablony pomocí anodické oxidace.



Obr. 4.1: Vrstvy materiálu na křemíkové desce.

Vrstva SiO₂ byla vytvořena termickou oxidací a další jednotlivé vrstvy substrátu byly vyrobeny vakuovou depozicí pomocí iontového svazku (IBAD) na zařízení firmy Bestec. Dochází k ostřelování terče proudem argonových iontů ve vysokém vakuu, kdy z tohoto terče vylétávají jednotlivé částice, které jsou naprášeny na křemíkovou desku. Přesné podmínky jsou zobrazeny v Tab. 2.

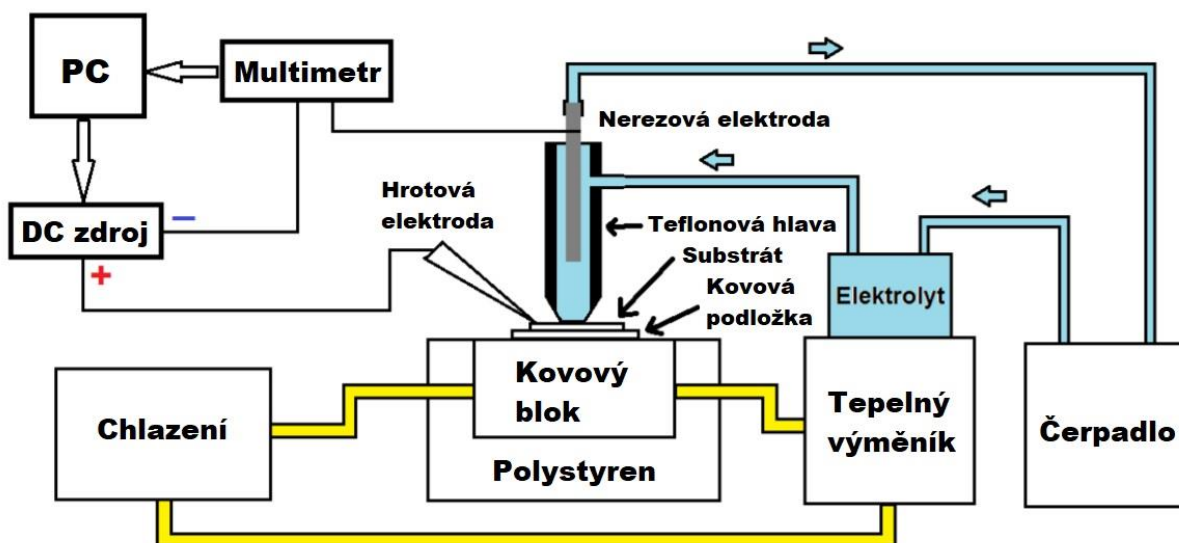
Tab. 2: Podmínky naprašování vrstev.

Parametr	Velikost	Jednotka	Velikost	Jednotka	Velikost	Jednotka
Terč	Ti		W		Al	
Průtok 1 (Ar)	3,8	sccm	3,8	sccm	3,7	sccm
Průtok 4 (Ar)	3	sccm	3	sccm	3	sccm
Proud svazku	0,044	A	0,044	A	0,044	A
Napětí svazku	600	V	600	V	900	V
Zrychlení proudu	0,002	A	0,002	A	0,002	A
Zrychlení napětí	600	V	600	V	600	V
Emisní proud	0,044	A	0,044	A	0,044	A
Emisní napětí	50	V	50	V	50	V
RF výkon	78	W	78	W	78	W
Tloušťka	20	nm	150	nm	500	nm
Rychlost depozice	0,11	Å/s	0,4	Å/s	0,25	Å/s
Rotace osy	5		5		5	
Tlak	0,084	mbar	0,062	mbar	0,085	mbar

4.4 Příprava nanoporézní šablony z Al₂O₃

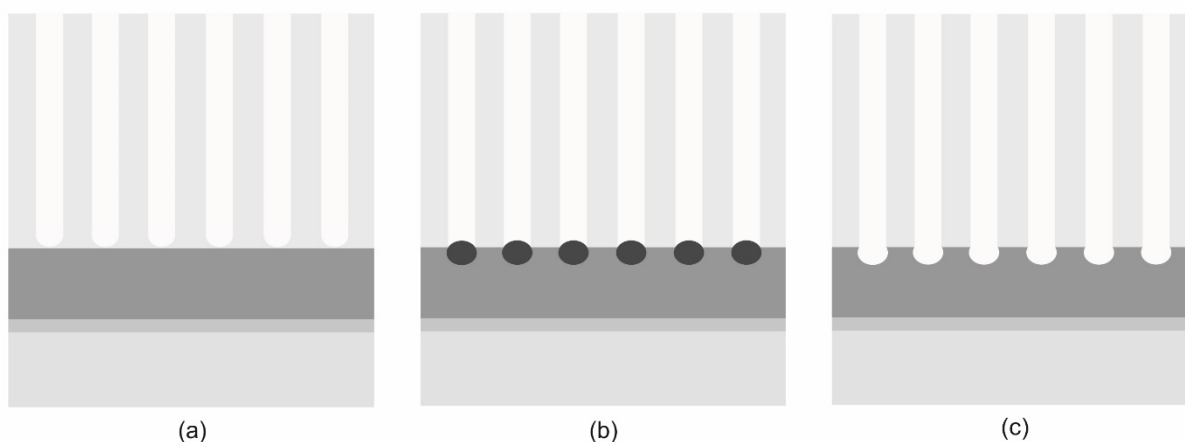
Pro přípravu šablony byl jako elektrolyt použit 0,3M roztok kyseliny šťavelové. Nejdříve bylo nutné tento elektrolyt vychladit na požadovaných 10 °C pomocí termostatu, aby byl růst šablony pomalejší a docílilo se tak její větší stability a homogenity. Následně byla na vzorek pevně umístěna teflonová hlava, ve které je nerezová elektroda sloužící jako katoda. Jako anoda se používá hrotová elektroda, která se umístí na povrch vzorku. Nastavení celého anodizačního procesu včetně anodizačního napětí bylo provedeno v programu MERAK-0.1, který byl vytvořen v prostředí LabView (autor Ing. Vratislav Harabiš, Ph.D.).

Následně je spuštěna cirkulace elektrolytu, a pokud je vše v pořádku, může být spuštěn proces anodizace. Tato aparatura je schematicky zobrazena na Obr. 4.2. V případě této práce bylo zvoleno anodizační napětí v rozpětí 40 V až 100 V (potenciostatický mód).

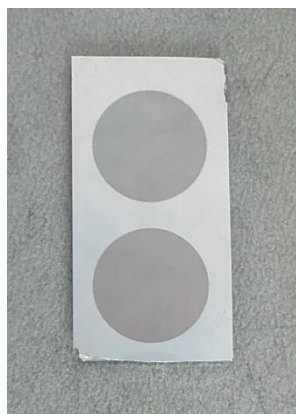


Obr. 4.2: Schéma anodizační aparatury [51].

Jakmile proběhne anodizace, vzorky se opláchnou demi vodou, vysuší a následně ponoří do fosfátového pufru, který má 25 °C, na 20 minut. Při ponoření do pufru dojde k selektivnímu odleptání nanoteček z WO_3 . Důlky, které po odleptání zůstanou na dně pórů, slouží k dobrému uchycení deponovaného zlata a tak napomáhají tvorbě stabilních nanotyčinek. Po odleptání je nutné vzorek znovu opláchnout a vysušit. Celý průběh výroby šablony je možné vidět na Obr. 4.3 a vzorek se šablonou je zobrazen na Obr. 4.4. Jakmile je anodizace hotová, je nutné pročistit celý systém cirkulace elektrolytu, aby nedošlo ke kontaminaci při dalších krocích výroby senzoru.



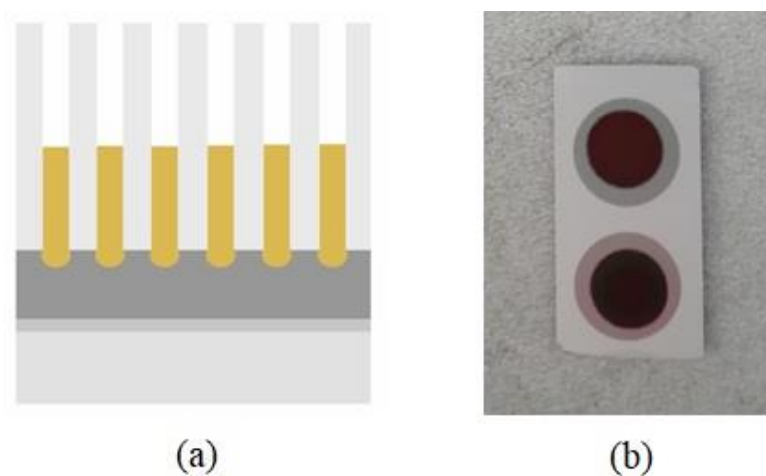
Obr. 4.3: Průběh výroby Al_2O_3 šablony: (a) znanodizovaná vrstva hliníku, (b) WO_3 nanotečky, (c) šablona po odleptání WO_3 nanoteček.



Obr. 4.4: Vzorek po přípravě šablony.

4.5 Depozice zlata

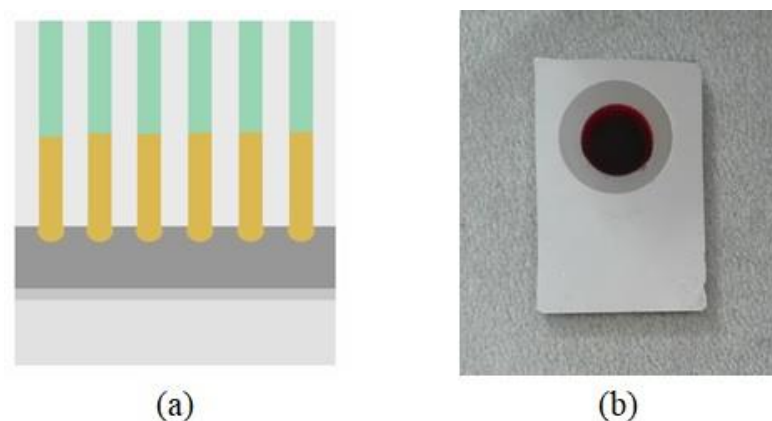
Pro depozici zlata do vyrobené Al_2O_3 šablony se používá zlatíci elektrolyt. Správný průběh depozice je nutné zajistit ohřevem tohoto roztoku na $60\text{ }^\circ\text{C}$. Na vzorek s vytvořenou šablonou se umístí teflonová hlava s elektrodou, hrotová elektroda a zapne se cirkulace zlatíciho elektrolytu. Pokud je vše v pořádku, je možné spustit samotnou depozici. Jedná se o pulzní depozici za konstantního proudu $0,001\text{ A}$ (galvanostatický mód) a používá se generátor Agilent 33220A, na kterém se nastaví konkrétní podmínky (perioda 2 s , High Level 5 V , Low Level 0 V , délka pulzu $0,4\text{ s}$). Počet pulzů byl zvolen na 35 při přípravě Au-Ppy nanotyčinek – na tomto čísle závisí délka vzniklých Au nanotyčinek a v tomto případě bylo cílem získat nanotyčinky sahající do třetiny až půlky výšky šablony. Při přípravě Au-Hg nanotyčinek byla provedena depozice pomocí 10 až 50 pulzů, kdy se jako optimální počet pro další práci zvolilo 40 pulzů. Jakmile depozice proběhne, vzorek se opláchne demi vodou a vysuší. Rovněž je nutné pročistit celý systém cirkulace elektrolytu. Výsledný schématický náčrtek a vzorek s deponovaným zlatem jsou možné vidět na Obr. 4.5.



Obr. 4.5: (a) deponované Au do Al_2O_3 šablony ve formě nanotyčinek, (b) vzorek s deponovaným Au v šabloně.

4.6 Polymerace pyrrolu

Proces polymerace pyrrolu se využívá pro přípravu nanotyčinek z polypyrrolu – schéma vzorku po proběhlé polymeraci je zobrazeno na Obr. 4.6 (a). Jako elektrolyt se používá roztok pyrrolu (0,2 M a 0,3 M) a tetrafluoroboritanu tetraethylamonného (0,1 M a 0,2 M) a to za teploty 25 °C při napětí 1,5 V a 2 V. Délka polymerace byla zvolena na 30 s a 60 s. Pokud polymerace proběhne správně, je možné vidět černou vrstvu polypyrrolu na povrchu vzorku, tak jako na Obr. 4.6 (b). Následně je nutné ho opláchnout demi vodou, vysušit a promýt cirkulační systém elektrolytu.

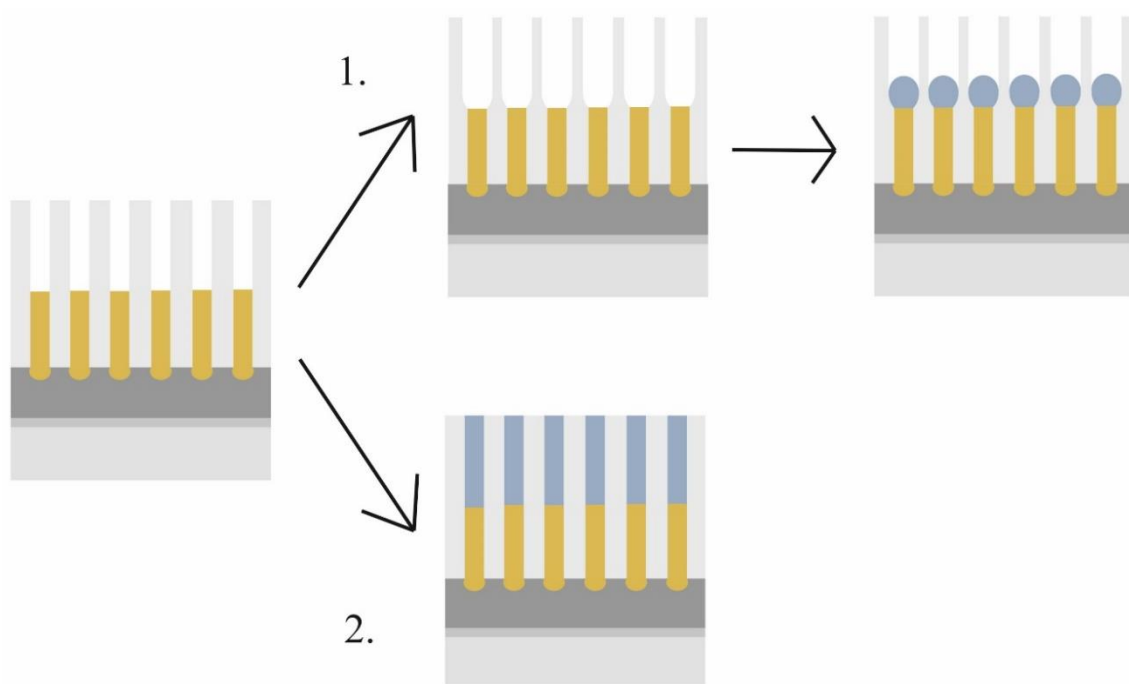


Obr. 4.6: (a) nanotyčinky ze zlata a ppy v šabloně, (b) vzorek s deponovaným Au a ppy.

4.7 Depozice rtuti

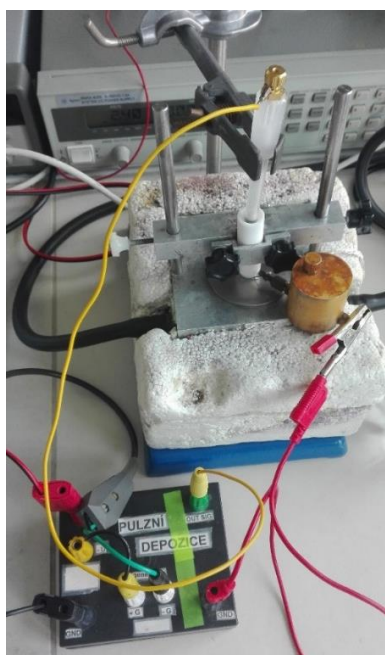
Depozice rtuti probíhá velmi podobně jako depozice zlata. Používá se pro ni roztok $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ v HClO_4 při teplotě 20 °C. První metodou přípravy Hg vrstvy byla pulzní depozice za konstantního proudu 0,001 A. Byl použit generátor Agilent 33220A, na kterém se nastavily konkrétní podmínky (perioda 2 s, High Level 5 V, Low Level 0 V, délka pulzu 0,4 s).

Pulzní depozice rtuti probíhala základně dvěma různými způsoby, jak je zobrazeno na Obr. 4.7. Prvním z nich bylo ponoření vzorku do leptacího roztoku na 1,5 minuty po depozici zlata. Tak došlo k rozšíření nanoporézní masky a při následné depozici Hg vznikly kulovité útvary. Druhým způsobem byla depozice Hg bez rozšíření masky. Počet pulzů byl nastaven v rozmezí 10 až 20.



Obr. 4.7: Schéma dvou způsobů pulzní depozice rtuti.

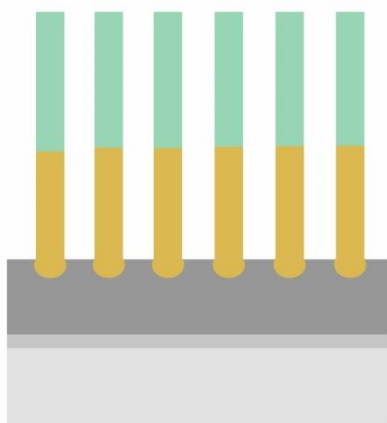
Druhou metodou přípravy Hg vrstvy byla kontinuální depozice Hg. Po depozici zlata tedy došlo k ponoření vzorku do leptadla na 10 minut, čímž byla odleptána celá šablona. Následně byla zapojena aparatura vyfocená na Obr. 4.8. Na vzorek byla umístěna teflonová hlava, do které byl nalit roztok $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a HClO_4 . Místo nerezové elektrody ale byla použita platinová elektroda, která byla ponořena do roztoku. Byl použit generátor Agilent 33220A, na kterém se nastavily konkrétní podmínky depozice (perioda 61/122 s, High Level 5 V, Low Level 0 V, délka pulzu 60/120 s). Povrch tyčinek tak byl celý pokryt vrstvou Hg.



Obr. 4.8: Fotka aparatury kontinuální depozice Hg.

4.8 Odleptání nanoporézní šablony

Posledním krokem v procesu výroby citlivé vrstvy je selektivní odleptání šablony z Al_2O_3 . Leptací roztok je nutné ohřát na 60 °C a následně do něj vložit vzorek na 10 min. Nakonec se vzorek opláchne demi vodou a vysuší. Schématický náčrt je na Obr. 4.9.

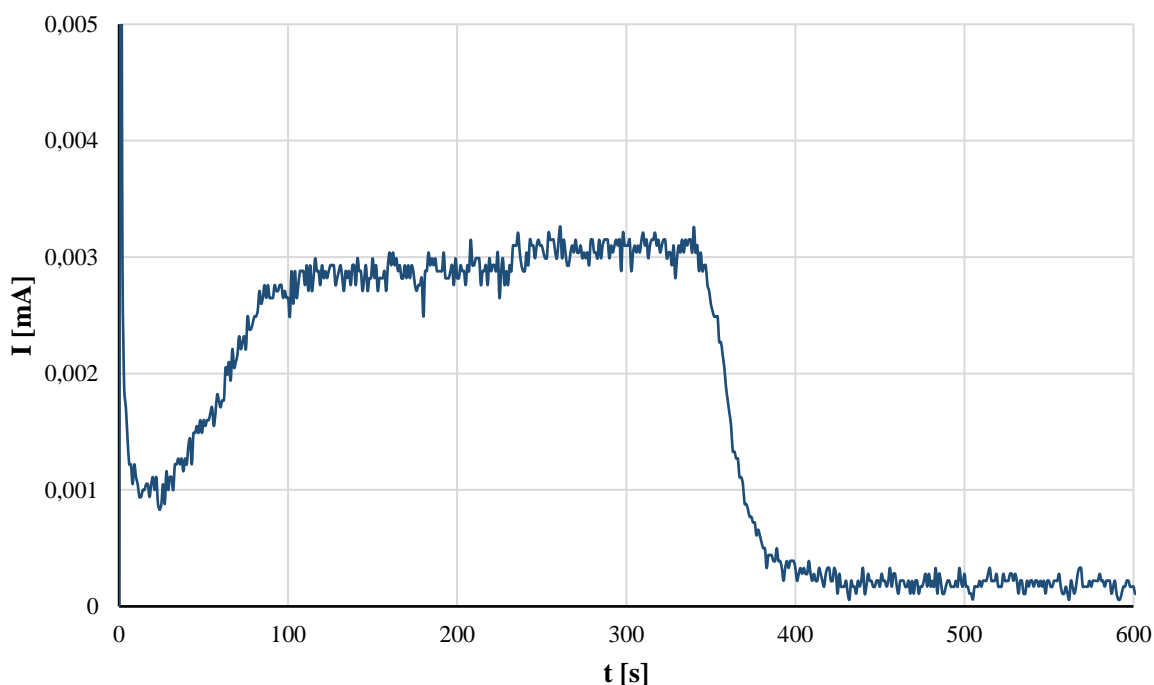


Obr. 4.9: Nanotyčinky ze zlata a ppy po odleptání šablony.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Příprava nanoporézní šablony

Příprava šablony probíhala při napětích 40 V, 60 V, 80 V a 100 V za použití 0,3M (COOH)₂ jako elektrolytu. Na Obr. 5.1 je zobrazena anodizační křivka přípravy nanoporézní šablony při napětí 40 V. Přibližně od 100 s je měřený proud téměř konstantní – dochází k tvorbě pórů ve vrstvě Al. Kolem 350. s proud prudce poklesne, což je doba, kdy se bariérová vrstva dotkne vrstvy wolframu. Následně je proud opět konstantní a dochází k tvorbě nanoteček z WO₃. Při použití vyššího napětí se sníží doba potřebná pro vznik šablony.

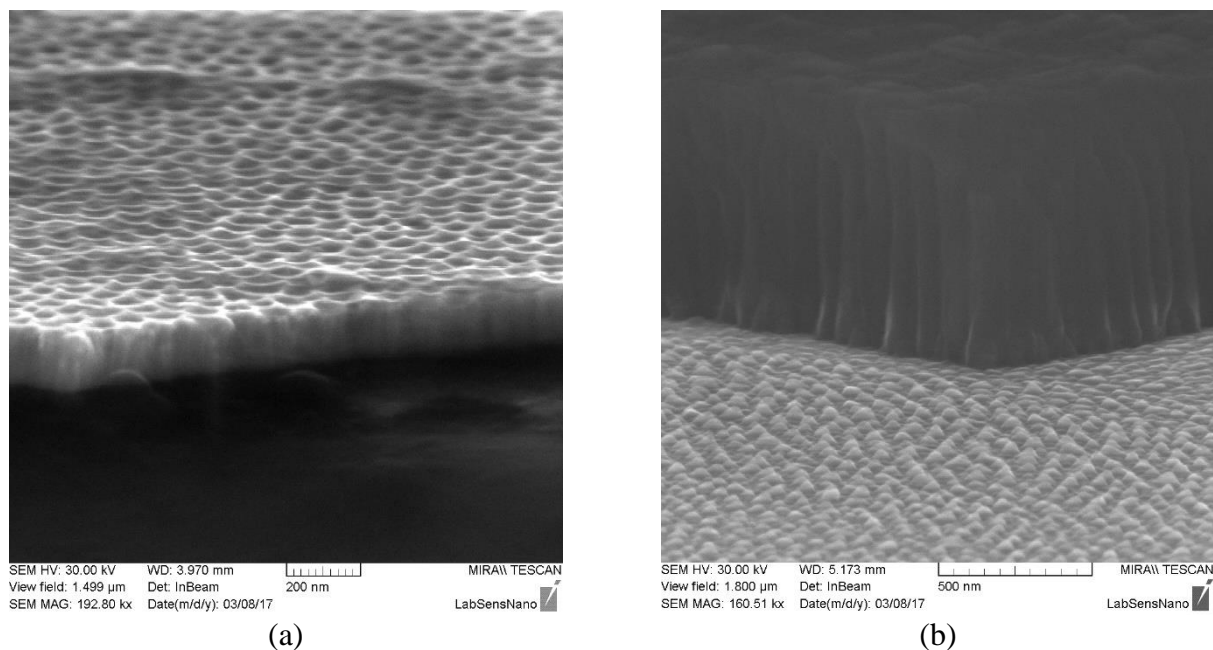


Obr. 5.1: Anodizační křivka pro napětí 40 V.

5.2 Charakterizace citlivé vrstvy pomocí SEM

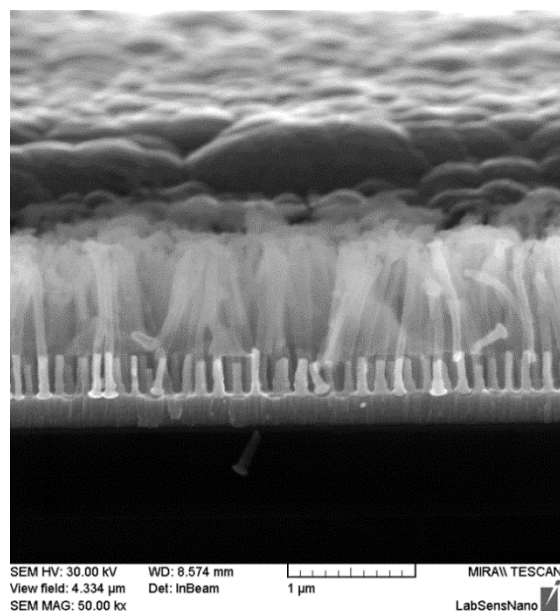
Charakterizace morfologie citlivých vrstev byla provedena techniky pomocí rastrovací elektronové mikroskopie na přístroji Tescan MIRA II v módu vysokého vakua při napětí 15 – 30 kV.

Na Obr. 5.2 je zachycena (a) AAO šablona a (b) nanotečky WO₃, které vznikly v průběhu anodizace.



Obr. 5.2: (a) SEM snímek AAO šablony připravené při 40 V v 0,3M (COOH)₂, 10 °C, (b) SEM snímek WO₃ nanoteček připravených při 40 V v 0,3M (COOH)₂, 10 °C.

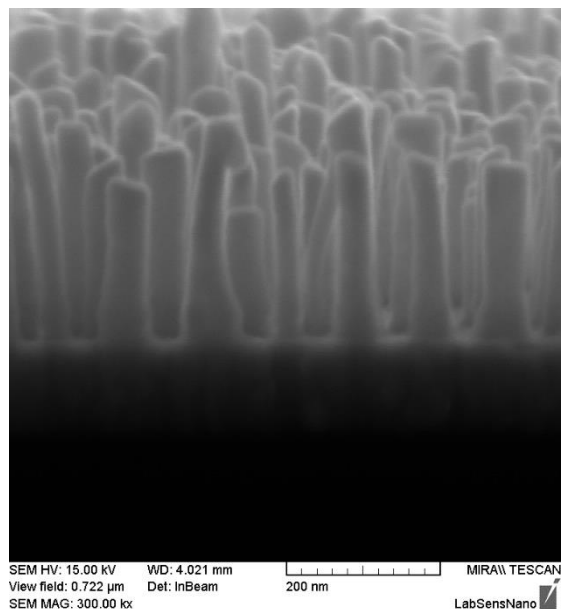
Jakmile je anodizace dokončena, je vzorek ponořen do fosfátového pufru, díky kterému jsou selektivně odstraněny WO₃ nanotyčinky. Vzniknou tak důlky důležité pro ukotvení budoucích Au nanotyčinek do křemíkové desky, jak je možné pozorovat na Obr. 5.3. Spodní část Au nanotyčinek tak kopíruje tvar dříve odstraněných nanoteček.



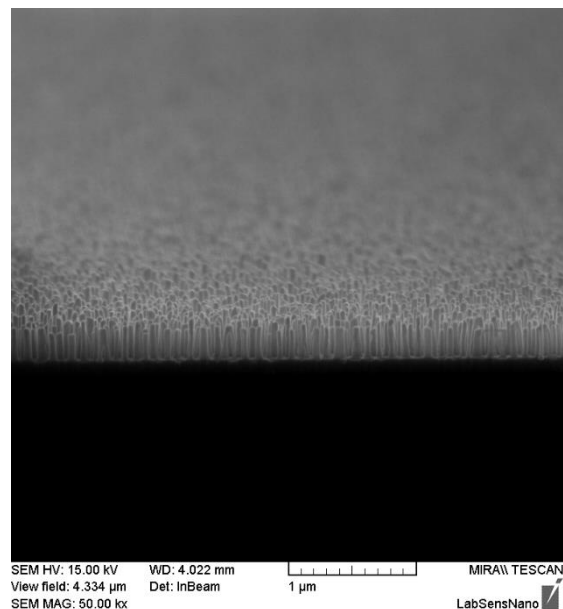
Obr. 5.3: SEM snímek Au/ppy nanotyčinek zobrazující jejich ukotvení.

Zlaté nanotyčinky vznikly depozicí Au do předem připravené šablony s použitím zlatího elektrolytu. Výsledná morfologie nanotyčinek je tak závislá na parametrech této šablony. Počet pulzů při depozici Au byl zvolen v případě Au-Ppy nanotyčinek na 35 a v případě Au-Hg nanotyčinek na 40.

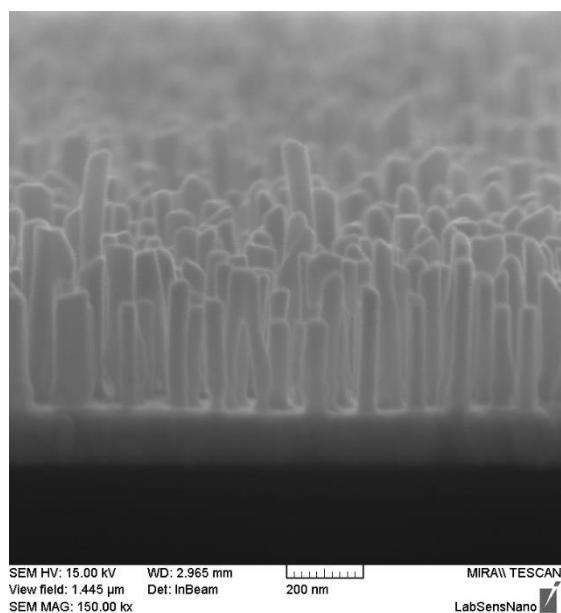
Anodizace probíhala při napětí 40 V, 60 V, 80 V a 100 V, kdy následnou depozicí zlata a odleptáním šablony vznikly nanostruktury, jak je zobrazeno na Obr. 5.4 a Obr. 5.5. Je možno pozorovat, že při nižším napětí dochází k rovnoměrnému pokrytí povrchu nanotyčinkami a tím i větší hustotě tyčinek na jednotku plochy.



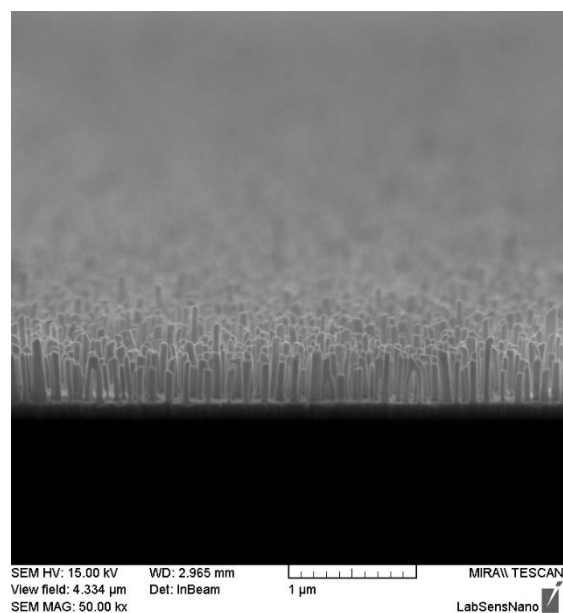
(a)



(b)

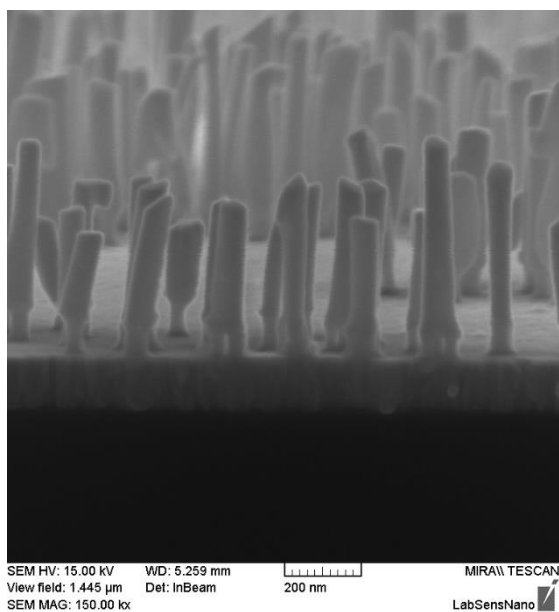


(c)

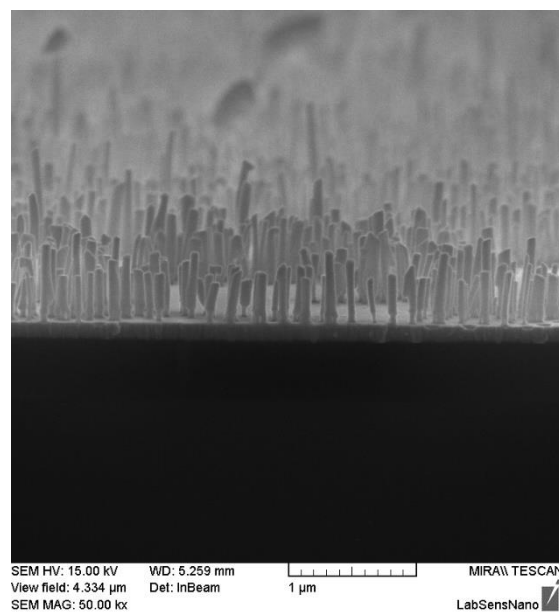


(d)

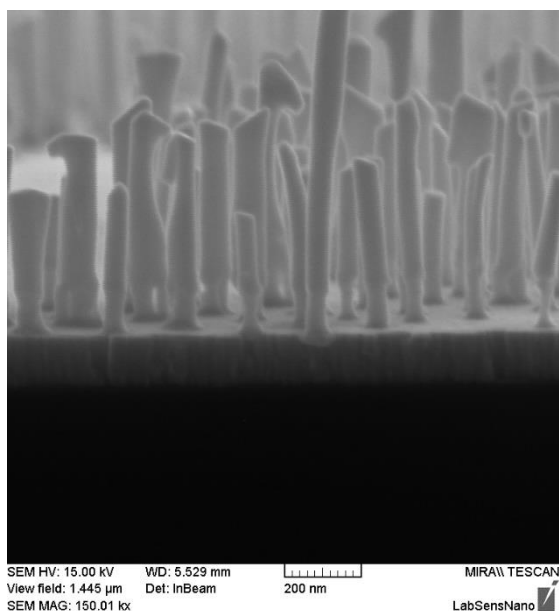
Obr. 5.4: (a) (b) SEM snímek Au nanotyčinek, 40 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au, (c) (d) SEM snímek Au nanotyčinek, 60 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au.



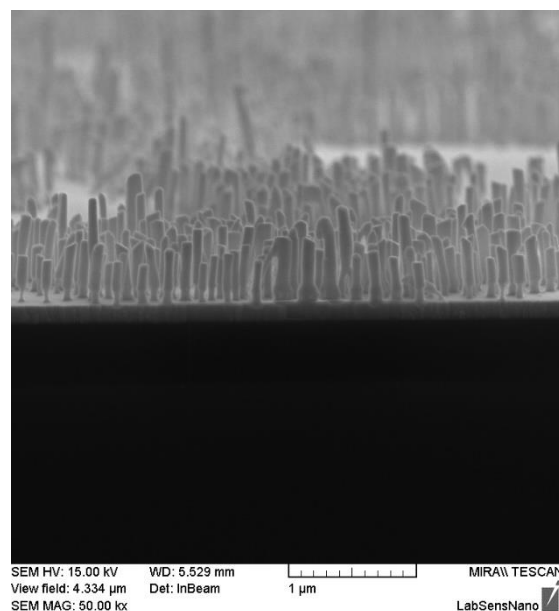
(a)



(b)



(c)



(d)

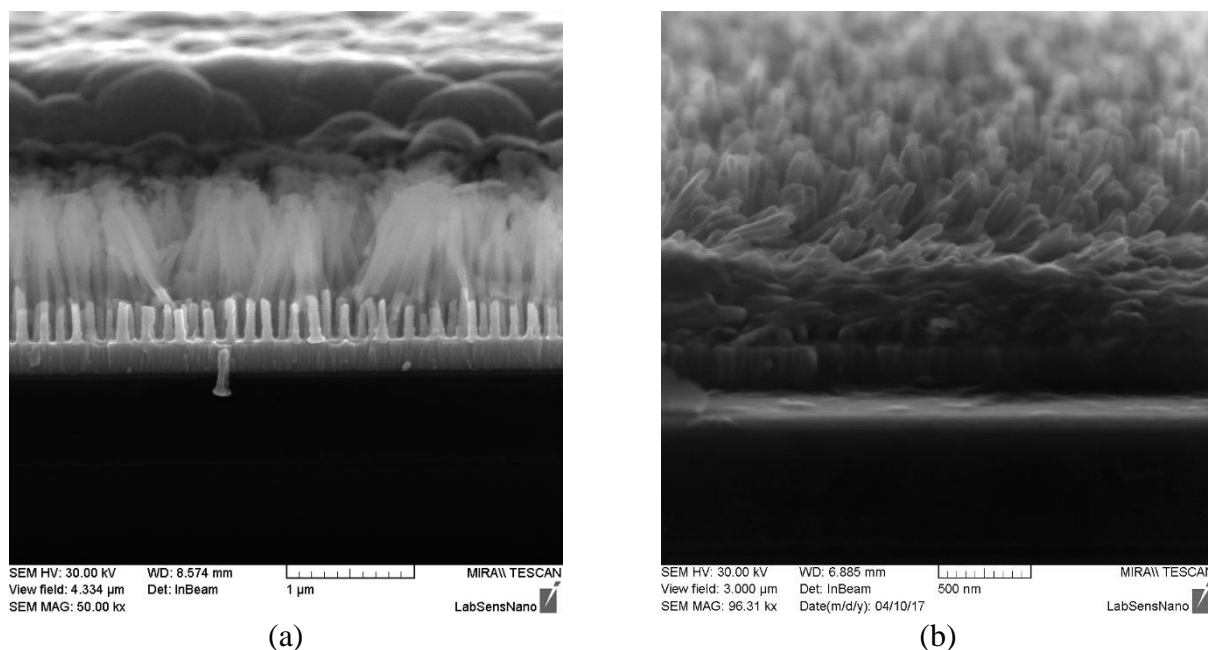
Obr. 5.5: (a) (b) SEM snímek Au nanotyčinek, 80 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au, (c) (d) SEM snímek Au nanotyčinek, 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au.

Pro další experimenty bylo jako vhodné napětí pro přípravu šablony vybráno v případě citlivé vrstvy s polypyrrolem 40 V. Tato citlivá vrstva má využití pro detekci plynů, kdy je husté homogenní pokrytí nanotyčinkami vhodné. Pro výběr vhodného napětí při přípravě šablony citlivé vrstvy s amalgámem bylo provedeno měření kontaktního úhlu u vzorků se šablonou připravenou při 40 V a 100 V a pro další experimenty bylo jako vhodné zvoleno napětí 100 V, protože vznikající citlivá vrstva je hydrofilnější než v případě přípravy šablony při napětí 40 V. Více informací je v kapitole 5.3 Měření kontaktního úhlu.

5.2.1 Au-Ppy nanotyčinky

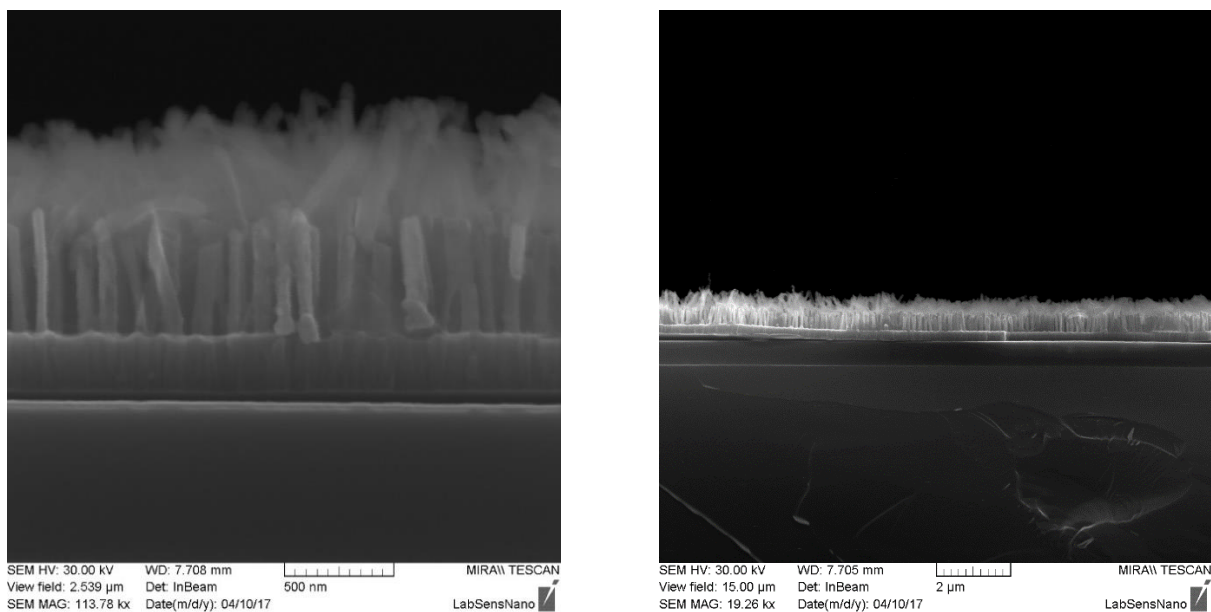
Pro depozici polypyrrolu byl využíván roztok 0,3M pyrrolu a 0,2M tetrafluoroboritanu tetraethylamonného a vzorky byly připravovány za různého napětí (2 V a 1,5 V) po dobu 30 nebo 60 sekund.

Nejdříve byla testována velikost napětí a to 2 V a 1,5 V po dobu 60 sekund. Na Obr. 5.6 je možné pozorovat, že při napětí 2 V došlo k růstu tyčinek z polypyrrolu, zatímco při napětí 1,5 V tyčinky viditelné nejsou. Jako napětí pro další experimenty tedy byly zvoleny 2 V.



Obr. 5.6: (a) SEM snímek, 40 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au; 0,3M ppy, 2 V, 1 min, (b) SEM snímek, 40 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au; 0,3M ppy, 1,5 V, 1 min.

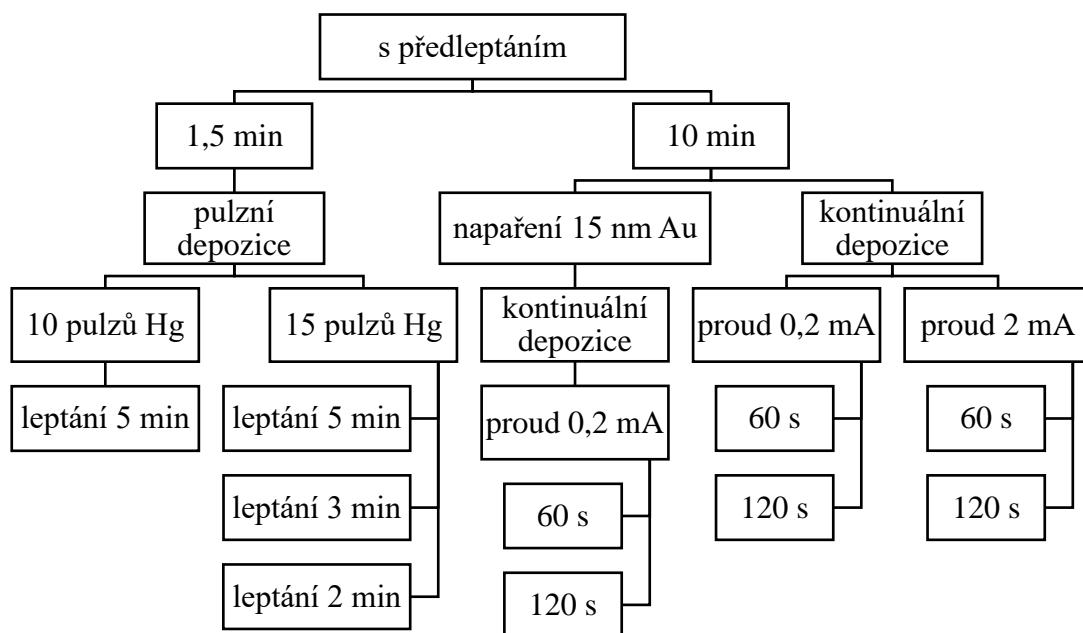
Na Obr. 5.6 (a) je v horní části obrazu předeponovaný polypyrrol. Dále tedy proběhlo testování při napětí 2 V a zkrátila se doba depozice na 30 sekund. Výsledky ve formě SEM snímků jsou zobrazeny na Obr. 5.7. Došlo k růstu nanotyčinek z polypyrrolu a zároveň nebyl vzorek polypyrrolem předeponován jako u depozice po dobu 1 minuty.



Obr. 5.7: SEM snímky, 40 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 35 pulzů Au; 0,3M ppy, 2 V, 0,5 min.

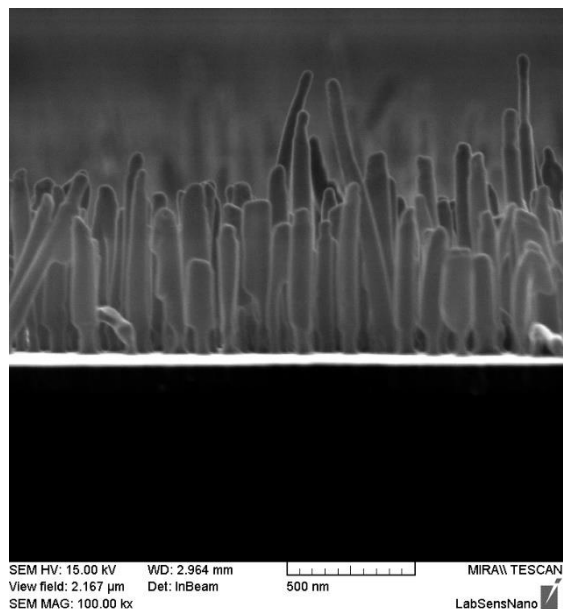
5.2.2 Au-Hg nanotyčinky

Při depozici Hg byl použit roztok $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ v HClO_4 a bylo otestováno více různých možností přípravy Hg vrstvy. Základním rozdělením je, zda byl vzorek před depozicí rtuti předleptán v leptadle a došlo tak k úplnému či částečnému odleptání šablony. Při přípravě bez předleptání byla zvolena jako metoda pulzní depozice s 10, 15 a 20 pulzy. Přípravu s předleptáním schematicky znázorňuje Obr. 5.8, kdy při předleptání 1,5 minuty dojde k rozšíření pórů masky a při předleptání 10 minut dojde k jejímu úplnému odstranění.

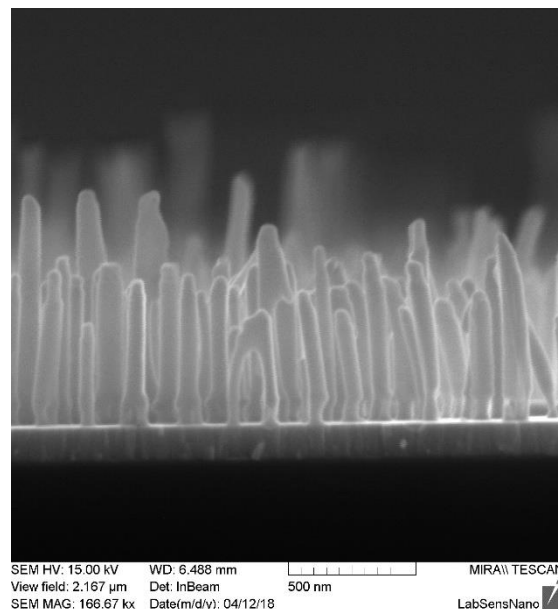


Obr. 5.8: Diagram přípravy vzorků s předleptáním.

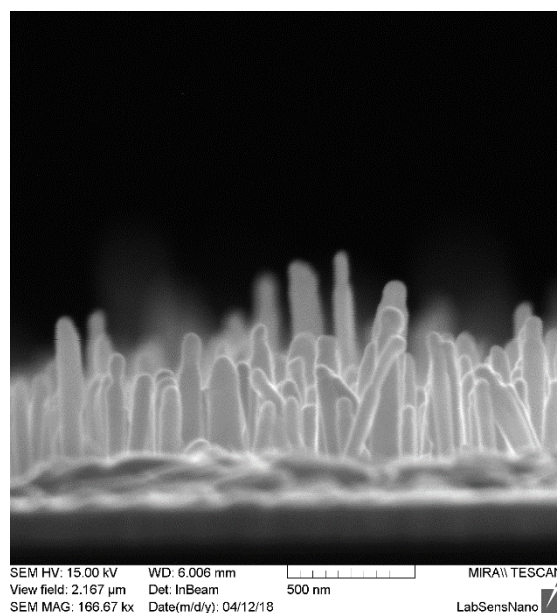
Na Obr. 5.9 jsou nasnímkovány Au-Hg nanotyčinky, které vznikly pulzní depozicí Hg do šablony s počtem pulzů 10, 15 a 20. Následně byly vzorky ponořeny na 10 minut do leptadla. Dle snímků je možné konstatovat, že tyčinky jsou stabilní, nedochází k jejich lomu či ohnutí.



(a)



(b)

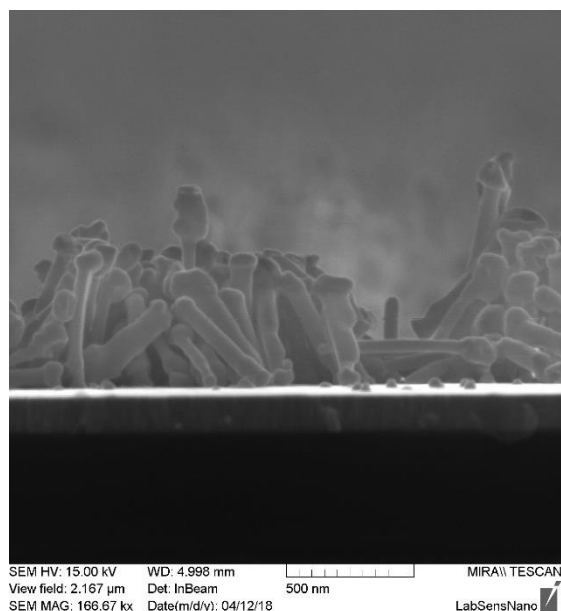


(c)

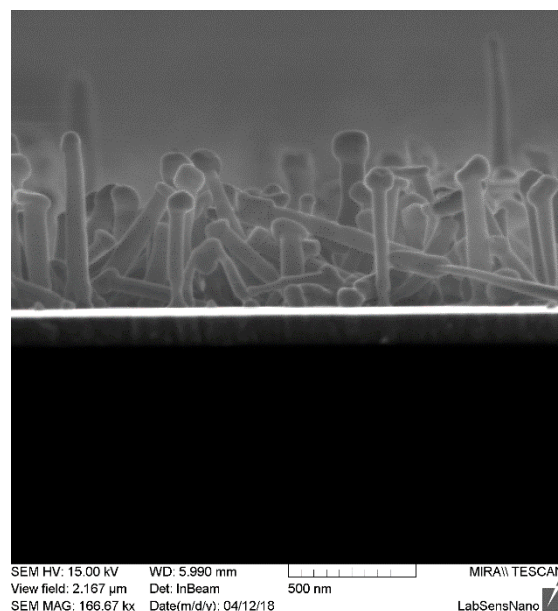
Obr. 5.9: SEM snímky, 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au, 0,001 A; pulzní depozice Hg, 0,001 A (a) 10 pulzů, (b) 15 pulzů, (c) 20 pulzů.

Na snímcích z Obr. 5.10 je možné pozorovat Au-Hg nanotyčinky s předleptáním po dobu 1,5 minuty a následnou pulzní depozicí Hg. Charakteristické jsou rtuťové kuličky na koncích nanotyčinek, které vznikly díky rozšíření šablony v průběhu předleptání.

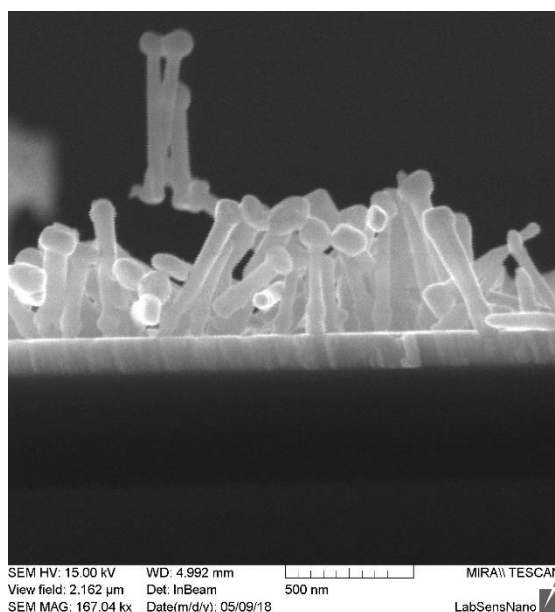
Na snímku (a) bylo použito 10 pulzů při pulzní depozici s následnými 5 minuty v leptadle, na snímku (b) 15 pulzů s 5 minuty v leptadle. Jak je zřejmé, došlo ke kolapsu tyčinek, které nevydržely tíhu rtuťových kuliček. Následně tedy bylo přistoupeno ke zkrácení finálního leptání na 2 minuty, kdy předpokladem bylo, že nebude odleptána všechna šablona, která tak tyčinky podrží. Na snímku (c) je ale jasné vidět, že i v tomto případě došlo ke kolapsu nanotyčinek.



(a)



(b)

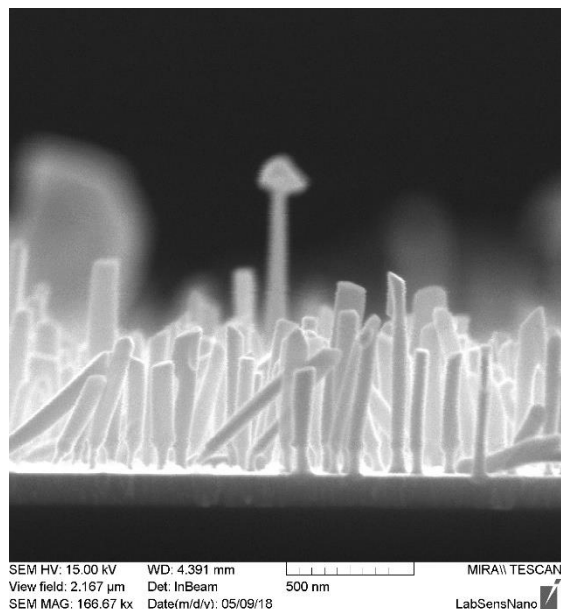


(c)

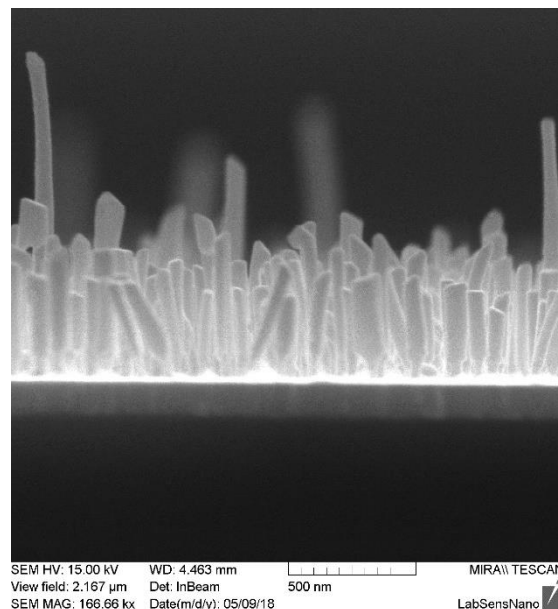
Obr. 5.10: SEM snímky, 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au, 0,001 A; předleptání 1,5 min; pulzní depozice Hg, 0,001 A (a) 10 pulzů; leptání 5 min, (b) 15 pulzů; leptání 5 min, (c) 15 pulzů; leptání 2 min.

Dalším typem výroby bylo použití metody kontinuální depozice. Nejdříve byly vzorky ponořeny na 10 minut do leptadla, čímž byla odleptána celá šablona. Následně byla provedena

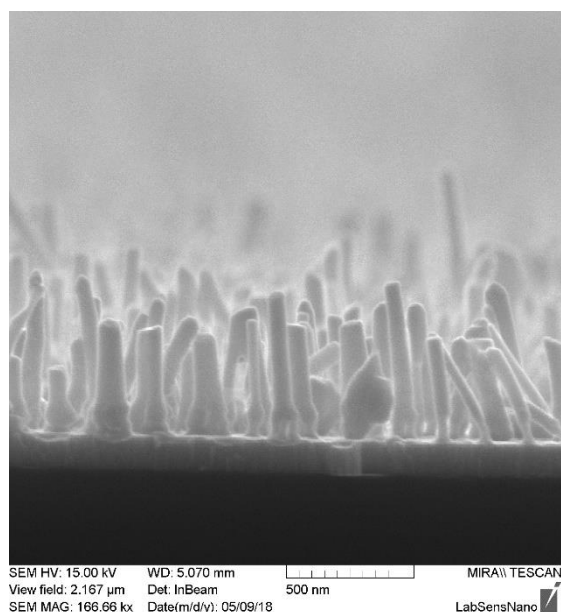
kontinuální depozice při 0,2 mA a 2 mA, čas byl zvolen na 60 sekund a 120 sekund. Snímky výsledných vrstev připravených při různých podmínkách jsou zobrazeny na Obr. 5.11. Nanotyčinky stabilně stojí, pouze u snímku (d) byl povrch pravděpodobně mechanicky poškozen a došlo tak ke kolapsu tyčinek.



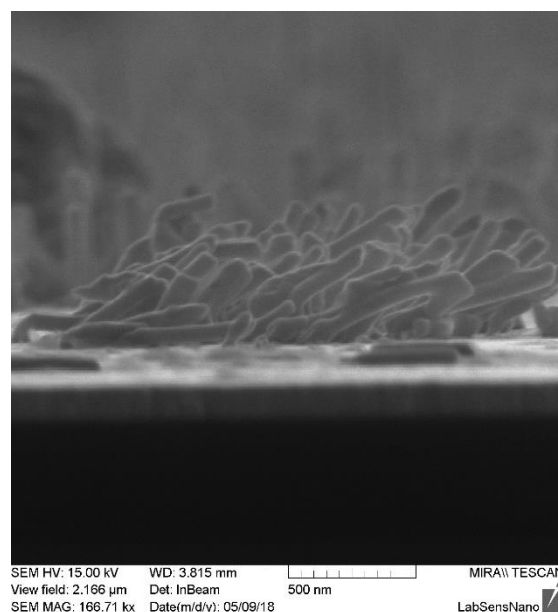
(a)



(b)



(c)

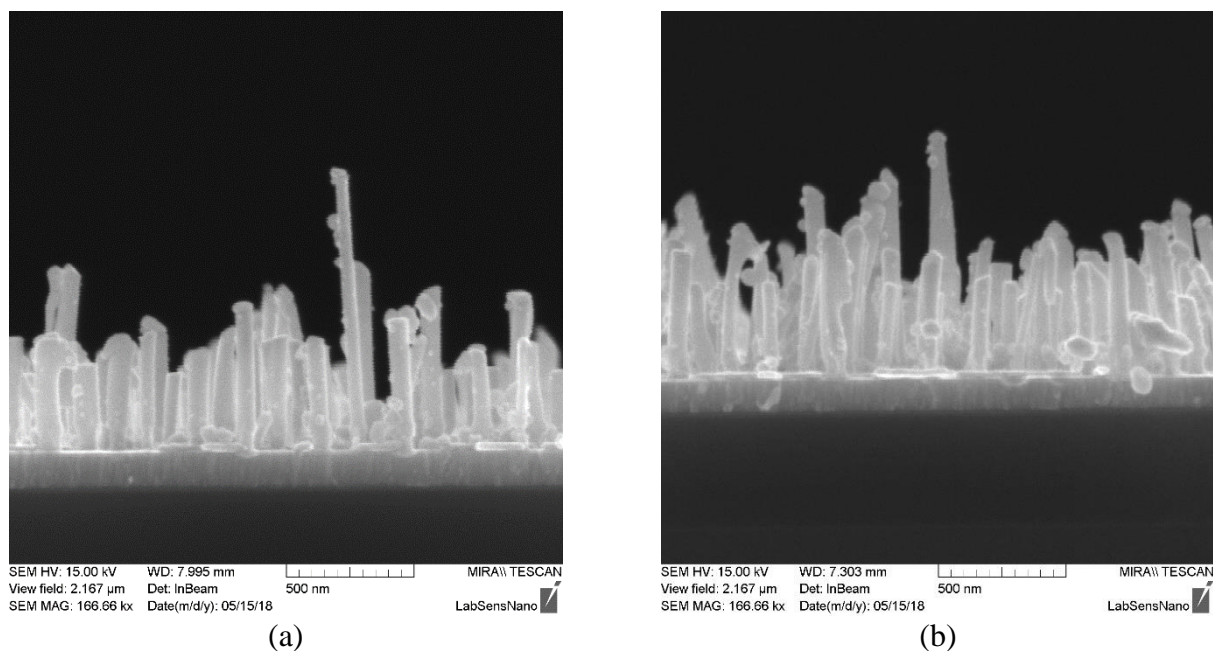


(d)

Obr. 5.11: SEM snímky, 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au, 0,001 A; leptání 10 min; kontinuální depozice Hg, (a) 0,2 mA, 60 s, (b) 0,2 mA, 120 s, (c) 2 mA, 60 s, (d) 2 mA, 120 s.

Při posledním provedeném typu přípravy citlivé vrstvy byla po depozici Au odleptána celá šablona (10 minut v leptadle) a na vzorek byla napařena 15 nm tenká vrstva Au na pracovišti CEITEC. Následně došlo ke kontinuální depozici Hg při 0,2 mA a 60 nebo 120 sekundách – snímky vzorků je možné pozorovat na Obr. 5.12. Je viditelné, že na povrchu

nanotyčinek jsou malé kulovité útvary Hg, které jsou v případě depozice trvající 120 sekund četnější než v případě 60 sekund.

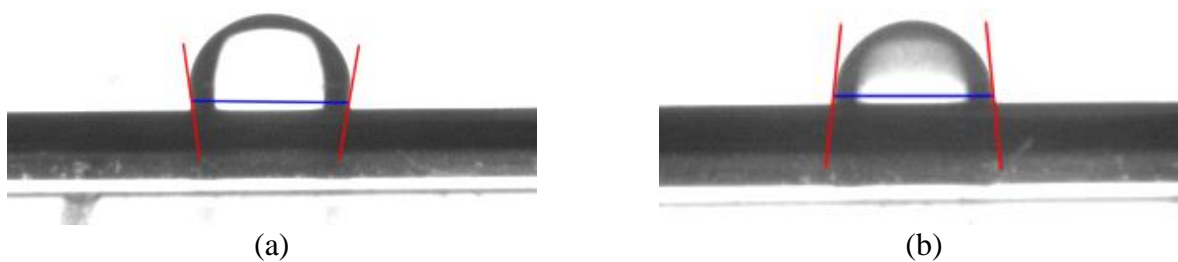


Obr. 5.12: SEM snímky, 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au, 0,001 A; leptání 10 min; napaření 15 nm Au; kontinuální depozice Hg, (a) 0,2 mA, 60 s, (b) 0,2 mA, 120 s.

5.3 Měření kontaktního úhlu

Pro výběr vhodného napětí při přípravě šablony citlivé vrstvy s amalgámem bylo provedeno měření kontaktního úhlu u vzorků se šablonou připravenou při 40 V a 100 V a Au nanotyčinkami (pulzní depozice, 0,001 A, 40 pulzů) pro určení hydrofobnosti povrchu. Měření bylo provedeno na přístroji Phoenix 300 firmy SEO v programu Surfaceware 8. Kapka byla tvořena demi vodou a její objem byl 500 μ l.

Snímky z měření jsou na Obr. 5.13, kdy obrázek (a) zachycuje povrch, jehož šablona byla připravena při 40 V. Velikost kontaktního úhlu byla 98,4°. V případě šablony vyrobené při 100 V (obrázek (b)) byl kontaktní úhel 83,7°. Bylo tedy zjištěno, že při přípravě šablony při vyšším napětí je povrch vzorku hydrofilnější a je tedy vhodnější pro další experimenty, protože je pro roztok s analytem více smáčivý.



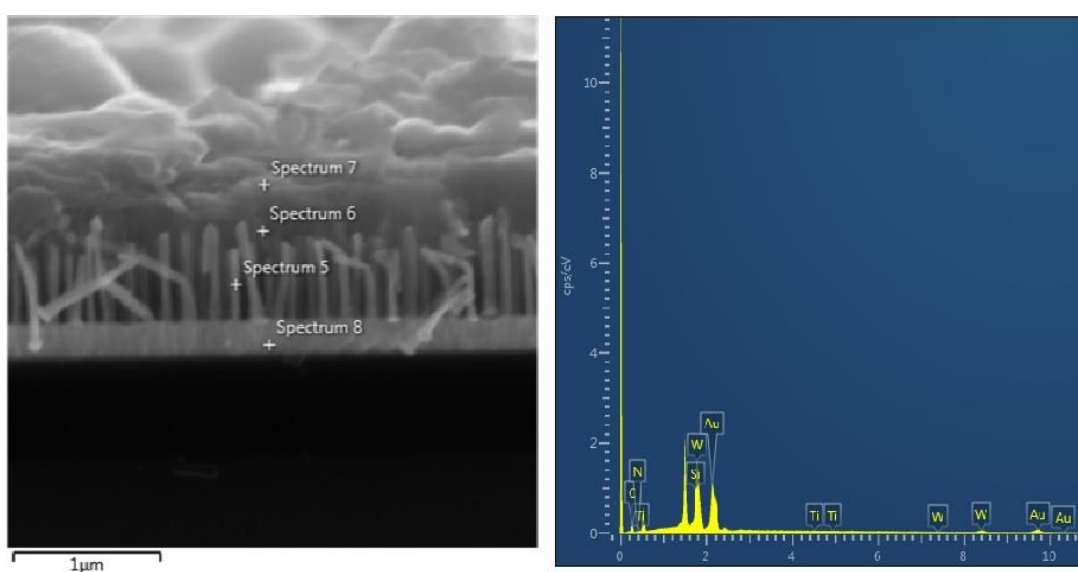
Obr. 5.13: Měření kontaktního úhlu vzorku s Au nanotyčinkami (a) 40 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au, (b) 100 V 0,3M (COOH)₂, 10 °C; 40 pulzů Au.

5.4 Chemické analýzy Au-Ppy nanotyčinek

5.4.1 EDX

Prvkové složení vzorků bylo ověřeno pomocí EDX na vzorku připraveném při těchto parametrech: anodizace 40 V, 10°C (COOH)₂; depozice Au 35 pulzů, 0,001 A a depozice ppy 2 V, 1 min, 0,001 A. Na Obr. 5.14 je SEM snímek Au-Ppy nanotyčinek a spektrum č. 5, které bylo změřeno z místa výskytu Au nanotyčinky.

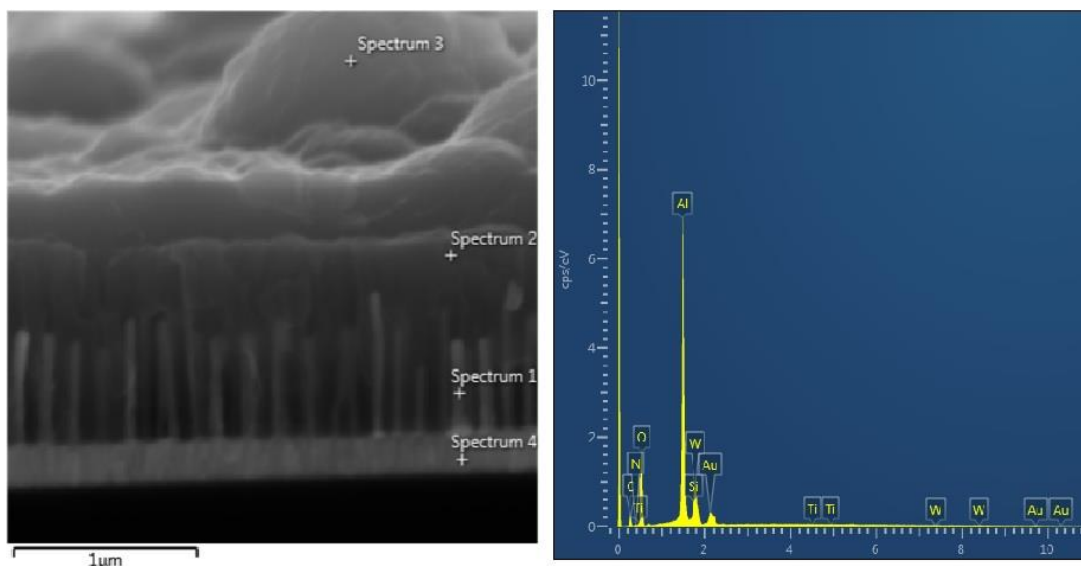
V Tab. 3 jsou zobrazena hmotnostní procenta jednotlivých prvků. Přítomnost Au byla potvrzena díky jeho vysokému hmotnostnímu procentu ve vzorku. Dále byla také analýza provedena pro důkaz polypyrrolu – snímek tohoto vzorku s EDX spektrem je zobrazen na Obr. 5.15 a hmotnostní procenta jednotlivých prvků jsou v Tab. 4, kde je možné vidět zvýšení hodnoty pro N a O, což je charakteristické pro přítomnost ppy. Také je významně nižší hmotnostní procento Au.



Obr. 5.14: EDX analýza Au-Ppy nanotyčinek (a) SEM snímek (b) spektrum 5

Tab. 3: Hmotnostní procenta jednotlivých prvků dle EDX analýzy, spektrum 5.

Prvek	N	Si	Ti	Au	W	Celkem:
Wt%	1,00	2,05	0,31	46,78	49,86	100



Obr. 5.15: EDX analýza Au-Ppy nanotyčinek (a) SEM snímek (b) spektrum 2.

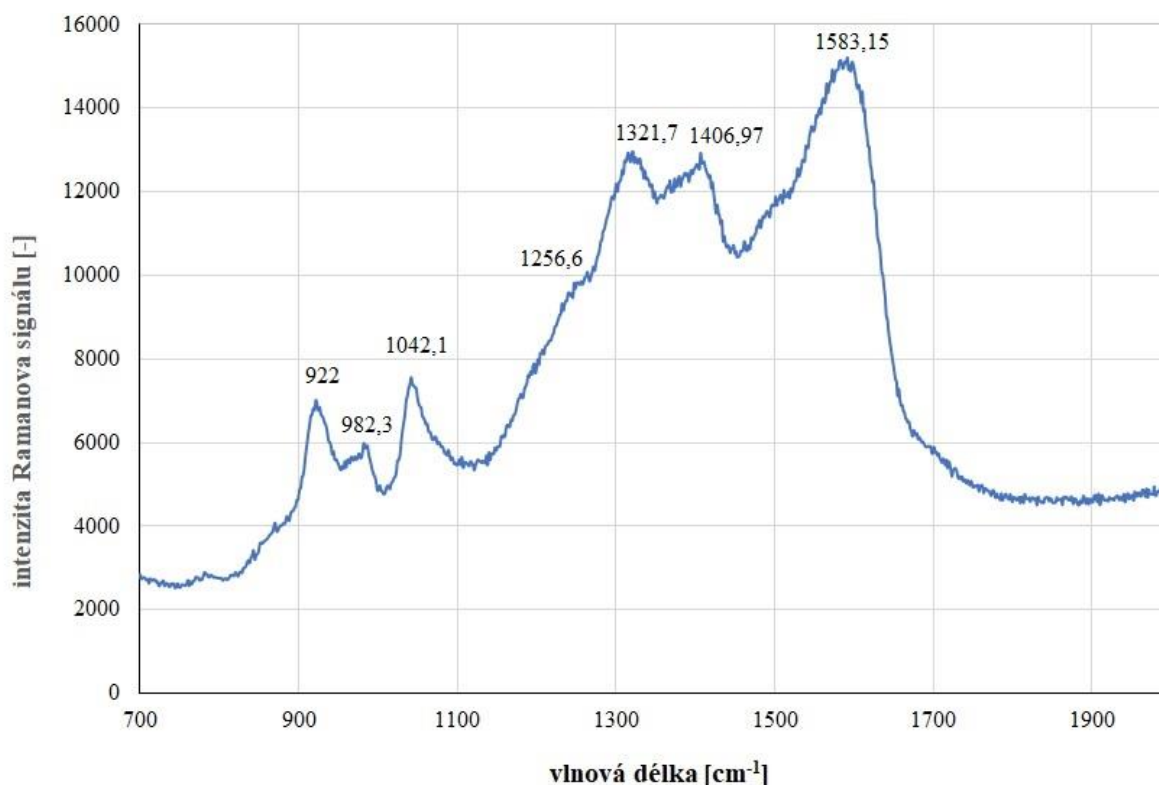
Tab. 4: Hmotnostní procenta jednotlivých prvků dle EDX analýzy, spektrum 2.

Prvek	N	O	Al	Si	Ti	W	Au	Celkem:
Wt%	1,97	25,43	40,50	0,88	0,02	20,93	10,28	100

5.4.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla provedena na univerzitě Universitat Rovira i Virgili ve španělské Tarragoně pro ověření struktury citlivé vrstvy pomocí Ramanova mikroskopu InVia firmy Renishaw s 633 nm laserovým svazkem. Spektrum bylo zaznamenáno při výkonu méně než 1 mW se zvětšením objektivu 20×.

Pro Ramanovu spektroskopii byl vybrán vzorek s následujícími parametry přípravy: anodizace 40 V, 10°C (COOH)₂; depozice Au 35 pulzů, 0,001 A a depozice ppy 2 V, 1 min, 0,001 A. Ramanovo spektrum tohoto vzorku z oblasti ppy je na Obr. 5.16, kde jsou zvýrazněny vlnové délky jednotlivých peaků, které jsou charakteristické pro konkrétní vazby mezi určitými atomy.



Obr. 5.16: Ramanovo spektrum Au-Ppy nanotyčinek.

Poloha peaků v Ramanově spektru Au-Ppy nanotyčinek a porovnání s dalšími ppy strukturami z literatury je zobrazena v Tab. 5. Je tedy možné pozorovat, že pozice jednotlivých peaků jsou velice podobné u všech struktur a podařilo se tak ověřit přítomnost ppy ve vzorku Au-Ppy nanotyčinek.

Tab. 5: Porovnání pozic Ramanových peaků u různých ppy nanostruktur.

Pozice Ramanových peaků (cm ⁻¹)	C=C stretching	C–N stretching	Stretching kruhu	C–H bending	Deformace kruhu asociované s polarony a bipolarony
Morfologie ↓					
Au-Ppy nanotyčinky	1583	1407 a 1322	1257	1042	982 a 922
Ppy nanočástice [52]	1596	1355	1237	1086 a 1055	968 a 934
Ppy nanovlákná [53]	1607	1394 a 1323	1257	1076 a 1046	982 a 929
Ppy filmy [54]	1599	1375	1250	1082 a 1052	930
Ppy filmy [55]	1564	1416 a 1316	1252	1045	988 a 938

5.5 Měření na plynové stanici – Au-Ppy nanotyčinky

Měření na plynové stanici probíhalo také na univerzitě Universitat Rovira i Virgili ve španělské Tarragoně na vzorcích připravených při těchto parametrech: anodizace 40 V, 10°C (COOH)₂; depozice Au 35 pulzů, 0,001 A a depozice ppy 2 V, 1 min, 0,001 A. Níže jsou napsány podmínky pro přípravu plynového senzoru.

1. Na senzor se nalepí kaptonová folie s kruhovým otvorem (2 mm v průměru), který vymezuje plochu pro naprášení zlata potřebného pro připojení elektrického kontaktu na povrch senzoru.
2. Následně je naprášeno 20 nm titanu a poté 50 nm zlata do tohoto kruhového otvoru. Podmínky naprášení: metoda DC-RF Magnetron Sputtering, přístroj AJA International Orion 8HV, vrstvy: Ti DC 200 W, Au RF 200 W, 3 mTorr, 20 sccm Argon.
3. Ze spodní strany senzoru byl vodivou stříbrnou pastou přilepen heater (hřebínková struktura natištěná na korundovém materiálu, která dovoluje provádět testy při různých teplotách).
4. Po zasušení pasty (20 min při 60 °C) byly připájeny drátky – 2 na senzor (jeden na citlivou vrstvu, druhý na Al substrát) a 2 na heater, tak jako je na Obr. 5.17.
5. Po opětovném zasušení byl proveden plynový test. Míchání plynů bylo realizováno pomocí mass flow systému Bronkhorst hi-tech 7.03.241.



Obr. 5.17: Senzor s připájenými drátky.

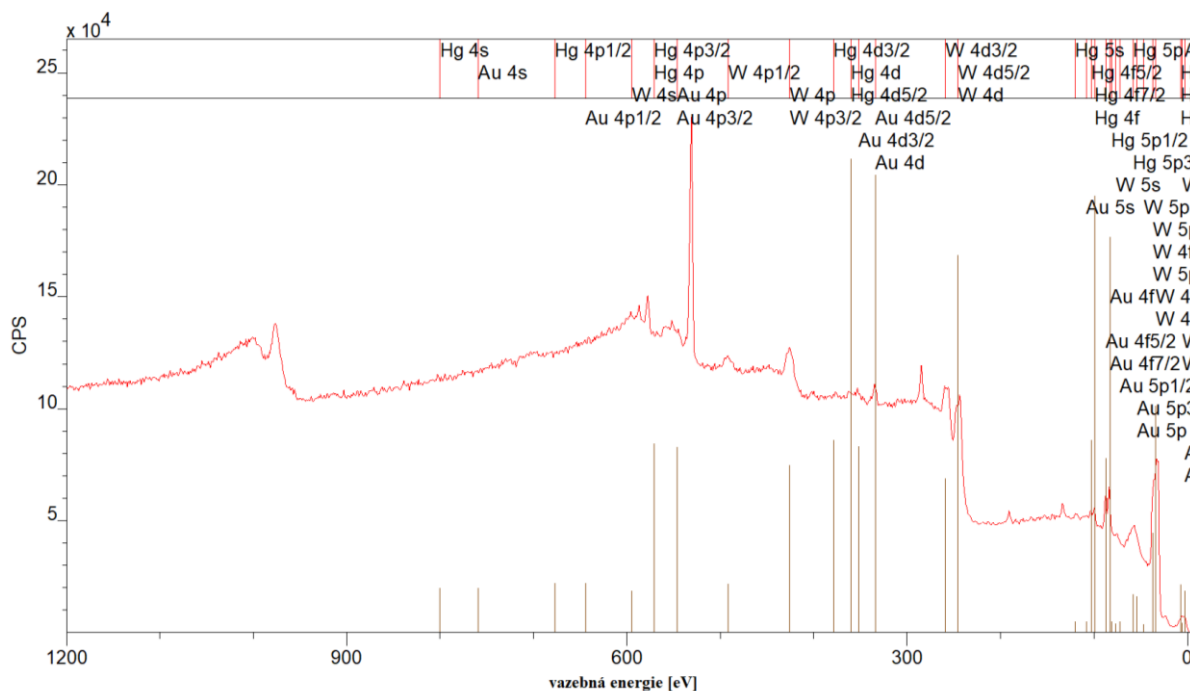
Byl proveden test s různými koncentracemi NO₂ pro zjištění změny odporu senzoru. Polypyrrol je materiál p-typu a při interakci s oxidujícími plyny (jako např. NO₂) tedy dojde ke zvýšení koncentrace nosičů náboje a tím zvýšení vodivosti (snížení odporu). Při testování ale bohužel ke změně odporu nedocházelo a nepodařilo se tak získat žádné pozitivní výsledky. Důvodem může být mechanické poškození senzoru při pájení drátků [39].

5.6 Chemické analýzy Au-Hg nanotyčinek

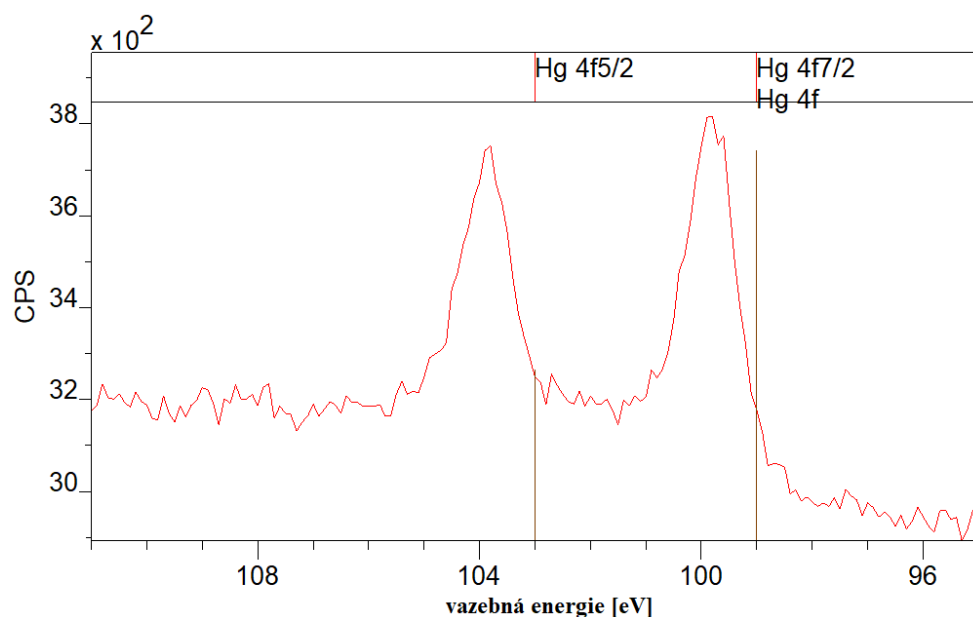
5.6.1 XPS

Prvkové složení vzorků bylo ověřeno pomocí XPS, kdy nejdůležitějším cílem bylo potvrzení výskytu rtuti, protože její přítomnost není vidět na snímcích ze SEM. Pro testování byly vybrány dva vzorky, které byly připraveny při podmínkách: anodizace 100 V, 10°C (COOH)₂; depozice Au 40 pulzů, 0,001 A a depozice Hg 15 pulzů, 0,001 A. Jeden vzorek byl pouze s deponovaným zlatem a sloužil jako kontrolní vzorek, druhý vzorek byl s deponovaným zlatem i rtutí.

Na Obr. 5.18 je zobrazeno široké spektrum vzorku s obsahem Hg, které ukazuje přítomnost peaků charakteristických pro rtuť, wolfram a zlato. Na Obr. 5.19 je detail spektra v oblasti Hg 4f, které přehledněji potvrzuje výskyt Hg ve vzorku. Došlo ale k posunu peaků díky nabití nanotyčinek.

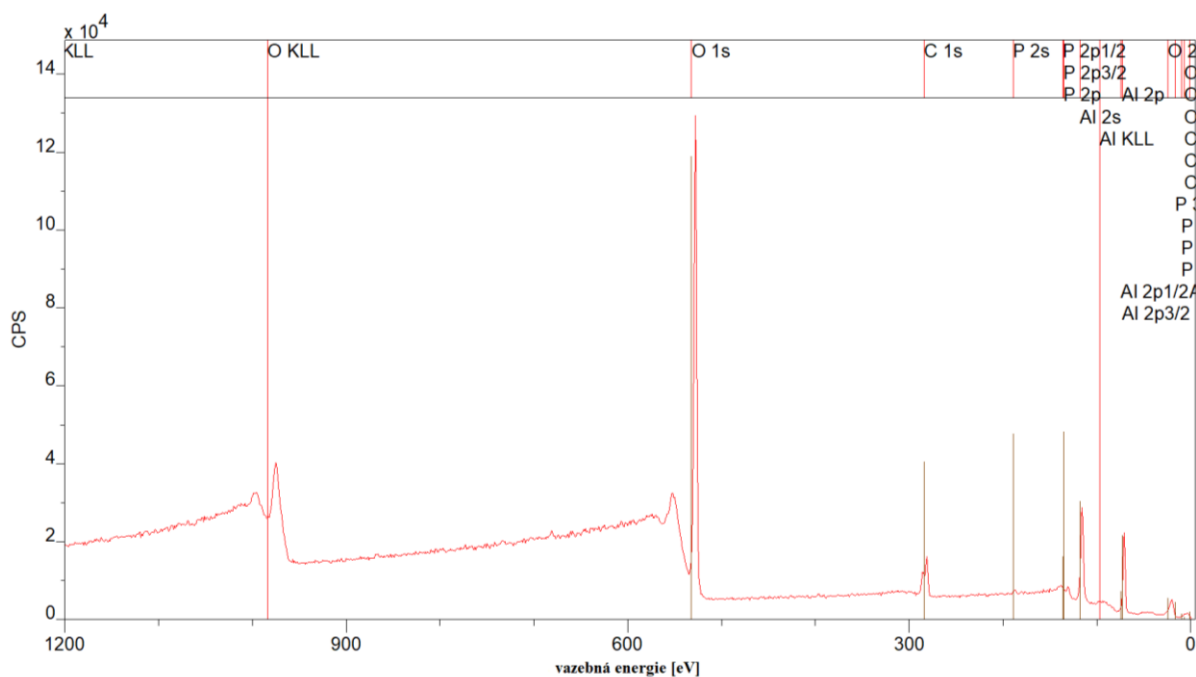


Obr. 5.18: XPS vzorku s Hg, celé spektrum.

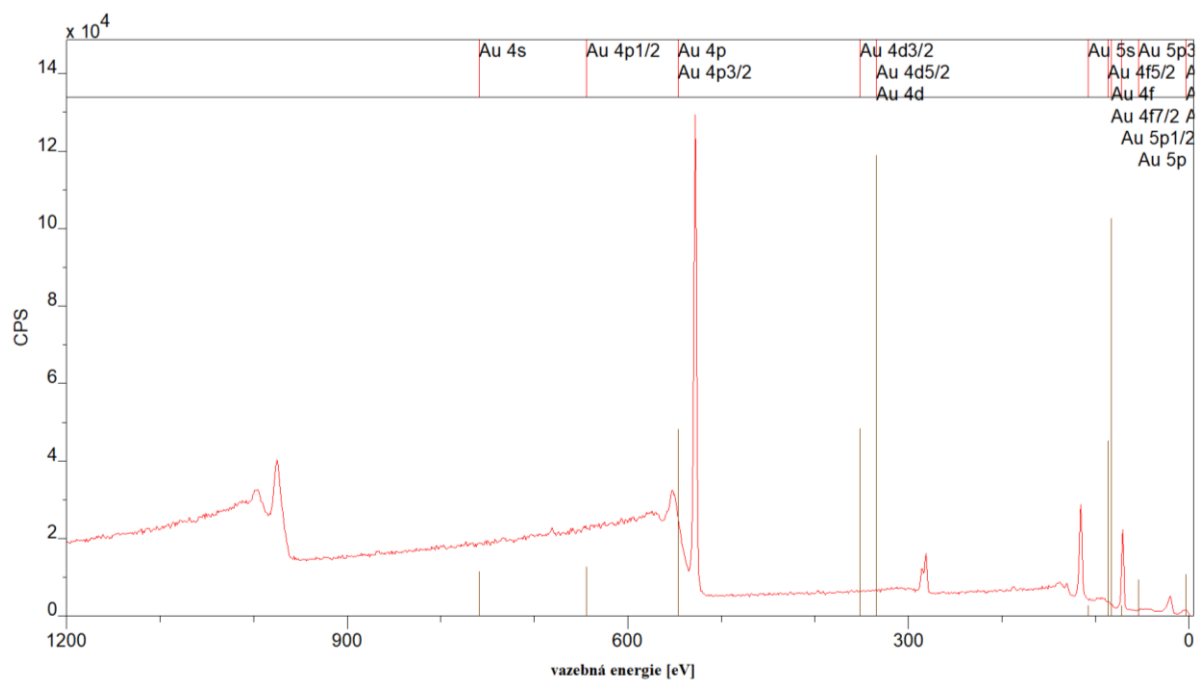


Obr. 5.19: XPS vzorku s Hg, detail na Hg 4f.

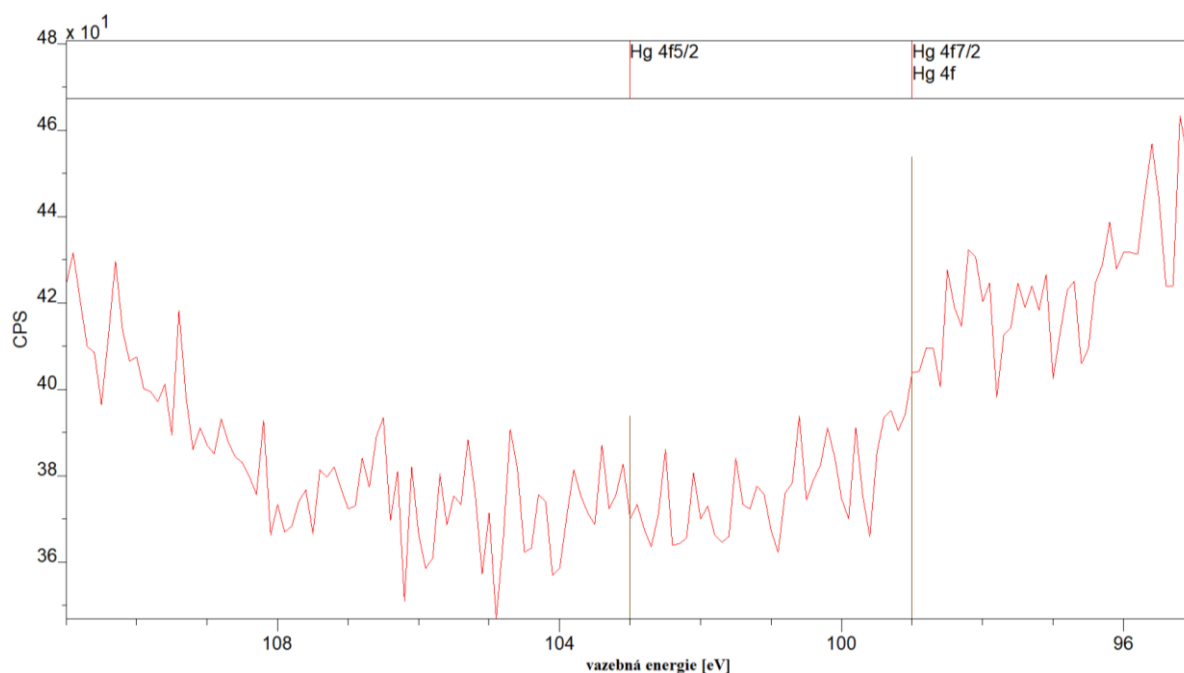
Na Obr. 5.20 a Obr. 5.21 jsou široká spektra vzorku bez deponované rtuti, která ukazují přítomnost kyslíku, fosforu, uhlíku, hliníku a zlata. Uhlík a kyslík pocházejí z kontaminace prostředí, fosfor z ponoření vzorku do fosfátového pufru v průběhu přípravy a hliník je zbytek po odleptané Al_2O_3 šabloně. Dále byl potvrzen výskyt zlata a, jak je možné pozorovat na Obr. 5.22, vyvrácen výskyt rtuti (v grafu není žádný peak pro Hg).



Obr. 5.20: XPS vzorku bez Hg, celé spektrum bez Au.



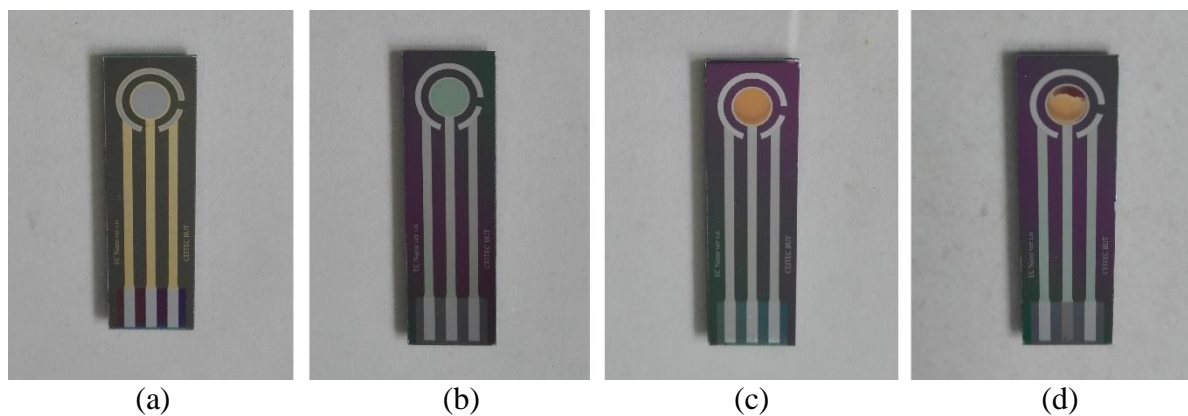
Obr. 5.21: XPS vzorku bez Hg, celé spektrum Au.



Obr. 5.22: XPS vzorku bez Hg, detail na Hg 4f.

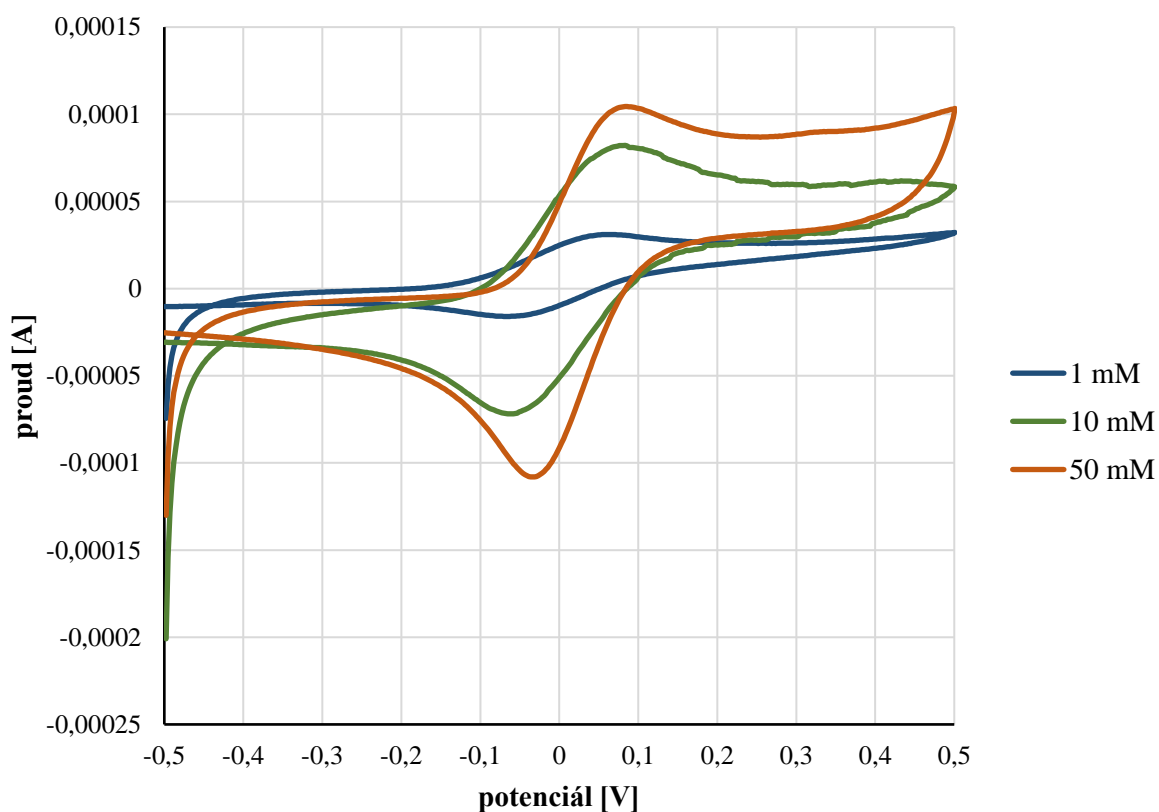
5.7 Elektrochemické měření na senzoru tvořeném Au-Hg nanotyčinkami

Citlivá vrstva pro elektrochemické měření byla připravena na chipu vyrobeném vedoucím práce Ing. Radimem Hrdým, Ph.D. v čistých prostorech CEITECu VUT. Pro přípravu senzoru byly vybrány následující podmínky přípravy citlivé vrstvy: anodizace 100 V, 10°C (COOH)₂; depozice Au 40 pulzů, 0,001 A a depozice Hg 20 pulzů při 0,002 A. Na Obr. 5.23 je možné pozorovat vizuální změny v jednotlivých krocích výroby.



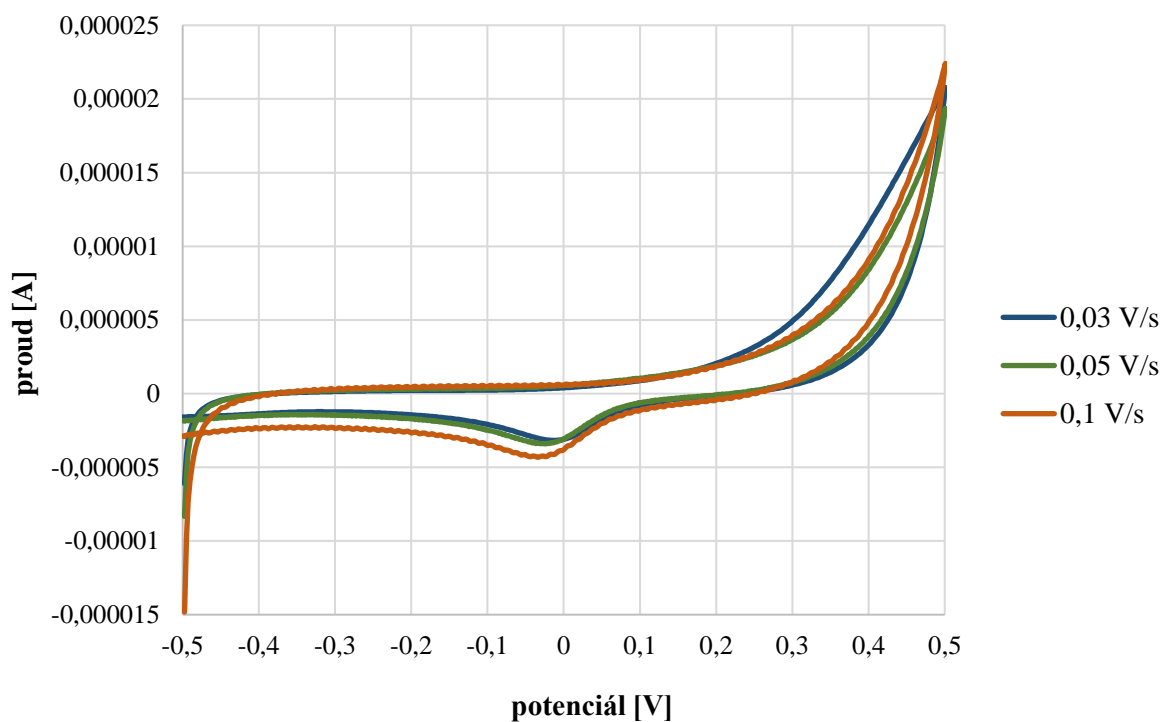
Obr. 5.23: fotka chipu (a) původní vzhled, (b) po anodizaci, (c) po depozici Au, (d) po depozici Hg.

Měření probíhalo na přístroji MetroOhm μ AutoLab III v programu NOVA 2 cyklickou voltametrií s 1mM, 5mM a 10mM roztokem $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$ v KCl, který se chová jako reverzibilní redoxní pár. Na Obr. 5.24 je graf, který zachycuje cyklickou voltametrii provedenou s různými koncentracemi roztoku ruthenia. Je možné pozorovat, že se snižující se molární koncentrací dochází ke zplošťování křivky (snižování vzdálenosti mezi katodickým a anodickým peakem).



Obr. 5.24: cyklická voltametrie, 1mM, 10mM a 50mM roztok ruthenia.

V grafu na Obr. 5.25 je zobrazena cyklická voltametrie 10mM roztoku ruthenia při různých skenovacích rychlostech (označuje, jak rychle je měněn potenciál). Je patrné, že s měnící se skenovací rychlostí se mění i poloha anodického peaku.



Obr. 5.25: cyklická voltametrie, 10mM roztok ruthenia, různá skenovací rychlost.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou zlatých nanotyčinek a jejich modifikacemi pomocí polypyrrolu a rtuti. Teoretická část obsahuje úvod do problematiky nanostruktur, následně pojednává obecně o senzorech a pokračuje dále se zaměřením na senzory volatilních organických látek na bázi zlata a polypyrrolu a na senzory organických látek obsahujících amalgám. V teoretické i experimentální části byl podrobněji rozpracován celý postup přípravy citlivých vrstev pomocí metod anodické oxidace a pulzní či kontinuální depozice.

Nejdříve byly optimalizovány podmínky přípravy šablony z Al_2O_3 s využitím snímků z rastrovací elektronové mikroskopie – jako elektrolyt byla použita kyselina šťavelová a jako napětí bylo zvoleno 40 V v případě přípravy Au-Ppy nanotyčinek a 100 V v případě Au-Hg nanotyčinek. U citlivé vrstvy z Au a ppy, která má budoucnost v plynových senzorech, je důležité homogenní husté pokrytí vrstvy nanotyčinkami, což se docílí aplikováním 40 V. Pro citlivou vrstvu z Au a Hg, která se využívá spíše pro analýzu kapalných roztoků, je stěžejní, aby byl povrch hydrofilní, takže v tomto případě bylo aplikováno napětí 100 V. Jakmile byla vyrobena šablona, proběhla pulzní depozice Au – vznikly tak zlaté nanotyčinky, které byly dále modifikovány polypyrrolem a rtutí.

Polymerizace polypyrrolu finálně proběhla při napětí 2 V po dobu 1 minuty. Tyto vzorky byly na univerzitě Universitat Rovira i Virgili ve španělské Tarragoně použity pro Ramanovu spektroskopii, která porovnáním s dostupnou literaturou potvrdila přítomnost polypyrrolu ve vzorku. Následně byl připraven plynový senzor, který byl otestován na plynové stanici. Bohužel se ale nezískaly žádné pozitivní výsledky, což bylo pravděpodobně způsobeno mechanickým poškozením senzoru při pájení drátků.

Druhou modifikací bylo deponování Hg na zlaté nanotyčinky, kdy byly otestovány různé podmínky přípravy. Nejstabilnější nanotyčinky, které tak mají největší aktivní plochu ze všech otestovaných řešení, byly připraveny pomocí pulzní depozice při proudu 0,002 A po 20 pulzů. Tato citlivá vrstva byla připravena na chip a následně byla provedena cyklická voltametrie různých koncentrací modelového roztoku $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6$, čímž se ověřila funkčnost senzoru.

Seznam zkratek

AAO	anodic aluminium oxide (anodizovaný oxid hlinitý)
AE	amalgam electrode (amalgámová elektroda)
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy (energieově disperzní rentgenová spektroskopie)
IBSD	ion beam sputter deposition (depozice pomocí iontového svazku)
MS	mass spectrometry (hmotnostní spektrometrie)
ppy	polypyrrol
SAE	solid amalgam electrode (pevná amalgámová elektroda)
SEM	scanning electron microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)
VOC	volatile organic compound (volatilní organická látka)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

Jednotky

cps	counts per second (pulz za sekundu)
ppm	parts per million (miliontina)
ppt	parts per trillion (biliontina)
sccm	standard cubic centimeters per minute (standardní kubický centimetr za minutu)

Seznam literatury

- [1] JUSKOVÁ, P. et al. Fabrication and Characterization of Solid Mercury Amalgam Electrodes for Protein Analysis. *Analytical Chemistry*, 2010, sv. 82, č. 7, s. 2690-2695. ISSN 0003-2700.
- [2] SUN, M. X. et al. Study of breath acetone and its correlations with blood glucose and blood beta-hydroxybutyrate using an animal model with lab-developed type 1 diabetic rats. *Rsc Advances*, 2015, sv. 5, č. 87, s. 71002-71010. ISSN 2046-2069.
- [3] FULEKAR, M. H. *Nanotechnology: Importance and Applications*. I.K. International Publishing House, 2010. s. ISBN 9789380026985.
- [4] SHATKIN, J. A. *Nanotechnology: Health and Environmental Risks, Second Edition*. CRC Press, 2017. s. ISBN 9781351832687.
- [5] LIU, R. et al. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. *Chemical Communications*, 2011, sv. 47, č. 5, s. 1384-1404. ISSN 1359-7345.
- [6] BISWAS, A. et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, sv. 170, č. 1, s. 2-27. ISSN 0001-8686.
- [7] GUO, Z. a TAN, L. *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*. Artech House, 2009. ISBN 9781596932630.
- [8] VOROZHTSOVA, M. et al. *Chemical Microsensors with Ordered Nanostructures*. 2011.
- [9] Introduction TPE. [online]. [cit. 10.1. 2018]. Dostupné z: <<http://le-monde-nano.e-monsite.com/pages/introduction-tpe.html>>.
- [10] SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, s. 1-116.
- [11] EGGINS, B. R. *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, 2008. ISBN 9780470511312.
- [12] CARR, J. J. *Introduction To Biomedical Equipment Technology*. Pearson Education, 2001. ISBN 9788177588835.
- [13] BROZA, Y. Y. et al. Hybrid Volatolomics and Disease Detection. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, sv. 54, č. 38, s. 11036-11048. ISSN 1521-3773.
- [14] INSTRUMENTS, N. Sensor Terminology. [online]. Dostupné z: <<http://www.ni.com/white-paper/14860/en/>>.
- [15] Technical Overview of Volatile Organic Compounds. [online]. 12.11. Dostupné z: <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>>.
- [16] PLUSCHKE, P. *Indoor Air Pollution: Part F*. Springer Berlin Heidelberg, 2004. ISBN 9783540210986.
- [17] WANG, W. a DOI, J. *Volatile Organic Compounds in the Environment*. ASTM, 1996. ISBN 9780803120488.

- [18] CHEN, C. et al. A New Sensor for the Assessment of Personal Exposure to Volatile Organic Compounds. *Atmospheric Environment*, 2012, sv. 54, s. 679–687.
- [19] CARON, A. et al. Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event. *Building and Environment*, 2016, sv. 107, s. 19-28. ISSN 0360-1323.
- [20] KONVALINA, G. a HAICK, H. Sensors for Breath Testing: From Nanomaterials to Comprehensive Disease Detection. *Accounts of Chemical Research*, 2014, sv. 47, č. 1, s. 66-76. ISSN 0001-4842.
- [21] E, J.-L. et al. Update on biomarkers for the detection of lung cancer. *Lung Cancer: Targets and Therapy*, 2012, sv. 3, s. 21-29.
- [22] KHARITONOV, S. A. a BARNES, P. J. Exhaled markers of pulmonary disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2001, sv. 163, č. 7, s. 1693-1722. ISSN 1073-449X.
- [23] HAICK, H. a COHEN-KAMINSKY, S. Detecting Lung infections in breathprints: empty promise or next generation diagnosis of infections. *European Respiratory Journal*, 2015, sv. 45, č. 1, s. 21-24. ISSN 0903-1936.
- [24] CIKACH, F. S. a DWEIK, R. A. Cardiovascular Biomarkers in Exhaled Breath. *Progress in Cardiovascular Diseases*, 2012, sv. 55, č. 1, s. 34-43. ISSN 0033-0620.
- [25] FANG, Y. a LAHIRI, J. Breath analysis: biomarkers, nanosensors, and mid-infrared absorption sensors. *Chemical Sensors*, 2013, sv. 3, č. 9, s. 1-9.
- [26] MATHEW, T. L. et al. Technologies for Clinical Diagnosis Using Expired Human Breath Analysis. *Diagnostics*, 2015, sv. 5, č. 1, s. 27-60. ISSN 2075-4418.
- [27] FINK, T. et al. Ion mobility spectrometry in breath research. *Journal of Breath Research*, 2014, sv. 8, č. 2, s. 1-11. ISSN 1752-7155.
- [28] LEW, K. *Mercury*. Rosen Publishing Group, 2008. ISBN 9781404217805.
- [29] BRITANNICA, T. E. O. E. Polarography. [online]. [cit. 18. 4. 2018]. Dostupné z: <<https://www.britannica.com/science/polarography>>.
- [30] Polarografie. [online]. [cit. 18. 4. 2018]. Dostupné z: <<https://anl.zshk.cz/vyuka/polarografie.aspx>>.
- [31] PALEČEK, E. a BARTOŠÍK, M. Electrochemistry of Nucleic Acids. *Chem Rev*, 2012, sv. 112, č. 6, s. 3427-3481. ISSN 0009-2665.
- [32] JOSYPCUK, B. a BAREK, J. *Analytical Applications of Solid and Paste Amalgam Electrodes*. 2009.
- [33] JOSYPCUK, B. et al. *Use of Solid Amalgam Electrodes in Nucleic Acid Analysis*. 2002.
- [34] JOSYPCUK, B. a BAREK, J. *Properties of solid and paste amalgam electrodes which are different from metal mercury electrodes*. 2009.
- [35] LEE, J.-S. et al. Au-Polypyrrole Framework Nanostructures for Improved Localized Surface Plasmon Resonance Volatile Organic Compounds Gas Sensing. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, sv. 15, č. 10, s. 7738-7742. ISSN 1533-4880.

- [36] IWS, F. Ion Beam Sputter Deposition (IBSD). [online]. 20.3. Dostupné z: <http://www.iws.fraunhofer.de/en/business_fields/pvd_nanotechnology/xray_euv_optics/technologies/precision_coating/ion-beam-sputter-deposition.html>.
- [37] CAO, G. a LIU, D. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, sv. 136, č. 1–2, s. 45-64. ISSN 0001-8686.
- [38] Conference Proceedings VOROZHTSOVA, M. et al. *Vertically Aligned Nanostructures for Electrochemical Sensors*. NANOCON. Rožnov pod Radhoštěm, 978-80-87294-12-3.
- [39] Conference Proceedings ŠETKA, M. et al. *Gold/polypyrrole nanorods for gas sensing application*. SPIE Microtechnologies. SPIE.
- [40] ŠETKA, M. et al. Nanostructured Polypyrrole-Based Ammonia and Volatile Organic Compound Sensors. *Sensors*, 2017, sv. 17, č. 3, s. 562. ISSN 1424-8220.
- [41] BABAEI, M. a ALIZADEH, N. Methanol selective gas sensor based on nano-structured conducting polypyrrole prepared by electrochemically on interdigital electrodes for biodiesel analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, sv. 183, s. 617-626. ISSN 0925-4005.
- [42] KARAMI, H. a NEZHAD, A. R. Investigation of Pulse-Electropolymerization of Conductive Polypyrrole Nanostructures. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, sv. 8, č. 6, s. 8905 - 8921. ISSN 1452-3981.
- [43] LEE, S. et al. Fabrication of polypyrrole nanorod arrays for supercapacitor: effect of length of nanorods on capacitance. *J Nanosci Nanotechnol*, 2008, sv. 8, č. 10, s. 5036-5041. ISSN 1533-4880 (Print) 1533-4880.
- [44] LI, C. et al. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 2009, sv. 38, č. 8, s. 2397-2409. ISSN 0306-0012.
- [45] SADKI, S. et al. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 2000, sv. 29, č. 5, s. 283-293. ISSN 0306-0012.
- [46] GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, 2012. ISBN 9781461502159.
- [47] HAVANCSÁK, K. High-Resolution Scanning Electron Microscopy. [online]. 25. 4. [cit. 25. 4. 2018]. Dostupné z: <<http://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/>>.
- [48] XPS / ESCA. [online]. 25. 4. [cit. 25. 4. 2018]. Dostupné z: <<https://www.phl.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>>.
- [49] BUMBRAH, G. S. a SHARMA, R. M. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 2016, sv. 6, č. 3, s. 209-215. ISSN 2090-536X.
- [50] ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 2018, sv. 95, č. 2, s. 197-206. ISSN 0021-9584.
- [51] Thesis BEDLEK, M. *Elektrochemická příprava fluorescenčního senzoru s vysoce uspořádaným nanostrukturovaným povrchem*. Vysoké učení technické v Brně.

- [52] TZONG-MING, W. a SHIH-HSIANG, L. Characterization and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, sv. 44, č. 10, s. 1413-1418.
- [53] LI, M. et al. *Polypyrrole nanofiber arrays synthesized by a biphasic electrochemical strategy*. 2008.
- [54] LIU, Y.-C. Characteristics of vibration modes of polypyrrole on surface-enhanced Raman scattering spectra. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, sv. 571, č. 2, s. 255-264. ISSN 1572-6657.
- [55] NGUYEN LE, H. et al. *Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron*. 2004.